



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2011

**Ivo Miguel Nunes
Simões da Silva**

**Análise de combustíveis comerciais para
automóveis**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2011

**Ivo Miguel Nunes
Simões da Silva**

Análise de combustíveis comerciais para automóveis

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Artur Jorge de Faria Ferreira, Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda da Universidade de Aveiro e da Professora Sílvia Maria da Rocha Simões Carriço, Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, a minha família e ao Jó que no decorrer deste trabalho deixou de estar entre Nós.

O júri

presidente

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Artur Jorge de Faria Ferreira (Orientador)
Professor coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda
da Universidade de Aveiro

Prof. Sílvia Maria da Rocha Simões Carriço (Co-orientador)
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Mestre Márcia Patrícia Ferreira Gonçalves
Coordenadora operacional de laboratório da Galp Energia, Porto

Agradecimentos

Quero dar uma palavra de agradecimento a todos os que estiveram envolvidos directa ou indirectamente na realização deste trabalho que não seria possível sem eles. Em especial quero agradecer ao Doutor Artur Jorge Ferreira por toda a ajuda, apoio e orientação que prestou ao longo do trabalho.

Quero agradecer à Doutora Sílvia Maria Rocha e ao Doutor João Manuel Coutinho pela cedência de equipamento e ajuda prestada.

À Magda Santos o meu muito obrigado por toda a ajuda e boa disposição que mostrou.

E, por fim, agradeço profundamente aos meus pais e irmão que sempre me apoiaram e deram força em todos os bons e maus momentos.

Palavras-chave

Gasolina, petróleo, cromatografia gasosa bidimensional, GC×GC-TOFMS, RMN, PONA.

Resumo

No presente trabalho foi estudada a composição química em termos percentuais dos compostos PONA (parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos), sua distribuição por número de carbonos e algumas propriedades físicas de diferentes classes de gasolinas comerciais utilizado em veículos rodoviários.

A gasolina, uma fração do crude, é um composto de extrema complexidade com centenas de diferentes moléculas na sua composição. Dividem-se sobretudo em parafinas, naftenos, olefinas e aromáticos. Apresentam também, mas cada vez em menor quantidade devido aos limites impostos pela legislação, hetero-compostos, ou seja, hidrocarbonetos com enxofre, azoto ou oxigénio. O conhecimento das propriedades físicas e químicas da gasolina, dependentes não só da sua composição como também dos aditivos, tornam-se essenciais para o desempenho dos veículos rodoviários.

Foram testados dois tipos de gasolinas: de marca branca (provenientes de bombas de hipermercados) e normais (bombas de marca). Para os dois tipos foram testadas gasolinas tanto de 95 octanas como de 98 octanas.

Para a análise química foi utilizado a cromatografia gasosa bidimensional (GC×GC-TOFMS), um tipo de cromatografia multidimensional cada vez mais essencial para a análise de amostras muito complexas. Este tipo de cromatografia utiliza duas colunas de diferentes características que interagem com a amostra de diferentes maneiras aumentando assim a eficácia na separação quando comparado com a cromatografia convencional. Os dados da cromatografia foram complementados e comparados através da realização de RMN.

A massa específica, viscosidade cinemática, destilação foram as propriedades físicas analisadas, apesar da viscosidade cinemática não se encontrar com limites impostos por lei.

A partir dos resultados da cromatografia verificou-se que os grupos predominantes nos dois tipos de gasolinas são as parafinas, aromáticos e naftenos.

keywords

Gasoline, oil, two-dimensional gas chromatography, GC×GC, comprehensive, modulator, paraffins, combustion, NMR, PONA.

Abstract

In the present work it was studied the chemical composition in percentage terms of PONA compounds (paraffins, olefins, naphthenes, and aromatic) and some physical properties of different classes of commercial gasoline used in road vehicles.

Gasoline fuel, a fraction of crude oil, is highly complex with thousands of different molecules in their composition. They are divided mainly into paraffins, naphthenes, olefins and aromatic.

Also present, but increasingly fewer due to limits imposed by legislation, hetero-compounds, i.e., hydrocarbons with sulfur, nitrogen or oxygen. Knowledge of the physical and chemical properties of gasoline, depending not only on its composition as well as additives, is essential to the performance of road vehicles.

Two different types of gasoline where tested, white label (from pumps of supermarkets) and standard (pump brand).

For chemical analysis it was used two-dimensional gas chromatography (GC × GC), a type of multidimensional chromatography that is becoming essential for the analysis of very complex samples. This type of chromatography uses two columns of different characteristics that interact with the sample in different ways thereby increasing the separation efficiency compared to conventional chromatography. The chromatographic data were complemented and compared by performing NMR.

The density, viscosity, distillation was the physical attributes in study.

The results of chromatography showed that the predominant groups in the two types of gasoline are the paraffins, aromatics and naphthenes.

Índice

Índice.....	I
Índice de tabelas.....	III
Índice de Figuras	V
Notação e Glossário	VII
1 Revisão Bibliográfica.....	1
1.1 Do crude a gasolina	1
1.2 Motor a gasolina	4
1.3 Composição Química do gasolina	6
1.3.1 Hidrocarbonetos.....	6
1.3.2 Compostos Oxigenados.....	8
1.4 Propriedades da gasolina.....	11
1.4.1 Propriedades físicas da gasolina	11
1.4.2 Propriedades químicas da gasolina	15
1.4.3 Outros aditivos adicionados à gasolina	21
1.5 Objectivos	23
2 Técnicas de Análise	24
2.1 Amostras	24
2.2 Análise das Propriedades Físicas.....	25
2.3 Análise da Composição Química	27
2.3.1 GC×GC–TOFMS.....	27
2.3.2 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear	32
3 Análise e Discussão dos Resultados Experimentais	34
3.1 Massa Volúmica	34
3.2 Viscosidade	35

3.3	Destilação.....	36
3.4	Análise GCxGC/TOF MS	39
3.4.1	Famílias de Hidrocarbonetos em percentagem molar	40
3.4.2	Número de Carbonos dos Hidrocarbonetos	45
3.4.3	Famílias de Hidrocarbonetos em percentagem volúmicas	48
3.4.4	Teor de Benzeno	51
3.4.5	Concentrações de MTBE.....	52
3.4.6	Concentrações de ETBE.....	53
3.5	Análise RMN	54
3.6	Comparação do GCxGC-TOFMS com o RMN	56
4	Conclusões.....	58
5	Bibliografia	60
6	Anexos	66
	Anexo A	66
	Anexo B.....	68
	Anexo C.....	69
	Anexo D	81
	Anexo E.....	83

Índice de tabelas

TABELA 1.1 LIMITES PERMITIDOS E MÉTODO DE TESTES DA DENSIDADE [77]	11
TABELA 1.2 CARACTERÍSTICA DOS DOIS TIPOS DE GASOLINA PARA A PRESSÃO DE VAPOR [77].	12
TABELA 1.3 ESPECIFICAÇÃO PARA A DESTILAÇÃO PARA OS VÁRIOS TIPOS DE GASOLINA [77].	14
TABELA 1.4 CONSTITUINTES DA GASOLINA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE OCTANO [23]	16
TABELA 1.5 PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA O RON E O MON [34].	18
TABELA 1.6 LIMITES IMPOSTOS PELO DECRETO-LEI 142/2010 PARA OS VALORES MÍNIMOS DE RON E MON [77].	18
TABELA 1.7 REPRESENTAÇÃO DOS LIMITES MÁXIMOS IMPOSTOS PELA LEI PORTUGUESA PARA OLEFINAS, AROMÁTICOS E BENZENO [77].	19
TABELA 1.8 VÁRIOS TESTES PARA OBTENÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE [34].	20
TABELA 1.9 CORANTES DA GASOLINA [34].	22
TABELA 1.10 COR E ASPECTO DOS TIPOS DE GASOLINA EM PORTUGAL [34]	22
TABELA 2.1 AMOSTRAS ANALISADAS E RESPECTIVA DATA DE RECOLHA	24
TABELA 2.2 ÁREAS DE INTEGRAÇÃO NOS ESPECTROS DE RMN	33
TABELA 3.1 PERCENTAGEM (MOL/MOL) NAS GASOLINAS DE 95 OCTANAS PARA CARBONO SUPERIOR A C14.	47
TABELA 3.2 PERCENTAGEM (MOL/MOL) NAS GASOLINAS DE 98 OCTANAS PARA CARBONO SUPERIOR A C14.	47

Anexos

TABELA A 1 VOLUME DE DESTILADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS.	66
TABELA A 2 VOLUME DE DESTILADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS.	67
Tabela B 1 Distribuição da composição dos hidrocarbonetos em número carbonos para cada amostra.	68
Tabela D 1 Atribuições de grupos funcionais em RMN de ^{13}C [79]	81
TABELA D 2 ATRIBUIÇÕES DE GRUPOS FUNCIONAIS EM RMN DE ^1H [80]	82
Tabela E 1 Valores das áreas calculadas para o RMN	83

Índice de Figuras

FIGURA 1.1 ESQUEMA DE UMA DESTILAÇÃO FRACCIONADA[6].	2
FIGURA 1.2 ESQUEMA DO CICLO DE QUATRO TEMPOS DE UM MOTOR A GASOLINA[12].	5
FIGURA 1.3 ESTRUTURAS MOLECULARES DE PARAFINAS EXISTENTES NA GASOLINA; I) BUTANO (C_4H_{10}); II) 2,2-DIMETIL-BUTANO (C_6H_{12}).	6
FIGURA 1.4 ESTRUTURAS MOLECULARES DE NAFTENOS EXISTENTES NA GASOLINA; I) CICLOPENTANO (C_5H_{10}); II) 1,2-DIMETILCICLOHEXANO (C_8H_{16}).	7
FIGURA 1.5 ESTRUTURAS MOLECULARES DE AROMÁTICOS EXISTENTES NO GASOLINA; I) ETILBENZENO (C_8H_{10}); II) ISOPROPILBENZENO (C_9H_{12}).	7
FIGURA 1.6 ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE MTBE.	9
FIGURA 1.7 ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE ETBE.	10
FIGURA 2.1 MEDIDOR DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA SVM 3000, ANTON PAAR.	25
FIGURA 2.2 ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DESTILAÇÃO EFECTUADA – A) MANTA DE AQUECIMENTO; B) BALÃO DE FUNDO REDONDO; C) CONDENSADOR; D); TERMOPAR; E) PROVETA.	26
FIGURA 2.3 ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA BIDIMENSIONAL COMPREENSIVO. (A) INJECTOR; (B) COLUNA DA PRIMEIRA DIMENSÃO; (C) MODULADOR; (D) COLUNA DA SEGUNDA DIMENSÃO; (E) DETECTOR; (F) FORNO SECUNDÁRIO (OPCIONAL) [43].	28
FIGURA 2.4 COMPARAÇÃO DE SISTEMAS IDÊNTICOS GC×GC EM QUE I) NÃO APRESENTA INTERFACE ENTRE AS DUAS DIMENSÕES E II) POSSUI UM MODULADOR [43].	29
FIGURA 2.5 IMAGEM DO ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR UTILIZADO.	32
FIGURA 2.6 ESPECTRO DE RMN COM ÁREAS NORMALIZADAS DA AMOSTRA B1-95.	33
FIGURA 3.1 VALOR DE MASSA VOLUMICA A 15°C PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS [77].	34
FIGURA 3.2 VALOR DE MASSA VOLUMICA A 15°C PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS [77].	34
FIGURA 3.3 VALORES DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C.	35
FIGURA 3.4 VALOR DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DE QUANTIDADE DE DESTILADO PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS.	36
FIGURA 3.5 VALOR DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DE QUANTIDADE DE DESTILADO PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS.	36
FIGURA 3.6 VALOR DE RESÍDUO POR AMOSTRA EM PERCENTAGENS VOLUMICAS PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS APÓS DESTILAÇÃO [77].	37
FIGURA 3.7 VALOR DE RESÍDUO POR AMOSTRA EM PERCENTAGENS VOLUMICAS PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS APÓS DESTILAÇÃO [77].	37
FIGURA 3.8 TEMPERATURA MÁXIMA DE DESTILAÇÃO PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS.	38
FIGURA 3.9 TEMPERATURA MÁXIMA DE DESTILAÇÃO PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS.	38
FIGURA 3.10 DIAGRAMA DE CONTORNOS DE GC×GC-TOFMS OBTIDO PARA A AMOSTRA B1-95 PARA O PRIMEIRO ENSAIO. ...	39
FIGURA 3.11 CROMATOGRAMA GC×GC-TOFMS OBTIDO PARA A AMOSTRA B1-95, PARA O PRIMEIRO ENSAIO REPRESENTAÇÃO EM 3D.	39
FIGURA 3.12 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DOS AROMÁTICOS EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 95 OCTANAS.	40
FIGURA 3.13 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DOS AROMÁTICOS EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 98 OCTANAS.	41
FIGURA 3.14 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DOS NAFTENOS EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 95 OCTANAS.	41
FIGURA 3.15 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DOS NAFTENOS EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 98 OCTANAS.	42
FIGURA 3.16 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DAS PARAFINAS PARA EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 95 OCTANAS.	42
FIGURA 3.17 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DAS PARAFINAS PARA EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 98 OCTANAS.	43
FIGURA 3.18 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DAS OLEFINAS PARA EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 95 OCTANAS.	43
FIGURA 3.19 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DAS OLEFINAS PARA EXISTENTES NAS AMOSTRAS DE 98 OCTANAS.	44
FIGURA 3.20 PERCENTAGEM % (MOL/MOL) DE COMPOSTOS DE C3 A C21 DA AMOSTRA B1-95.	45
FIGURA 3.21 PERCENTAGEM % (MOL/MOL) DE COMPOSTOS C3 A C21 DA AMOSTRA N1-98.	46
FIGURA 3.22 PERCENTAGEM % (MOL/MOL) DE COMPOSTOS DE C3 A C21 DA AMOSTRA N2-95.	46

FIGURA 3.23 PERCENTAGEM % (MOL/MOL) DO NÚMERO DE CARBONOS C3 A C21 DA AMOSTRA N3-95.	46
FIGURA 3.24 PERCENTAGEM % (MOL/MOL) DO NÚMERO DE CARBONOS C3 A C21 DA AMOSTRA B2-98.	47
FIGURA 3.25 PERCENTAGEM % (MOL/MOL) DO NÚMERO DE CARBONOS C3 A C21 TODAS AS AMOSTRAS.	47
FIGURA 3.26 PERCENTAGEM VOLUMICA DE AROMÁTICOS PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS [77].	48
FIGURA 3.27 PERCENTAGEM VOLUMICA DE AROMÁTICOS PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS [77].	49
FIGURA 3.28 PERCENTAGEM VOLUMICA DE OLEFINAS PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS [77].	49
FIGURA 3.29 PERCENTAGEM VOLUMICA DE OLEFINAS PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS [77].	50
FIGURA 3.30 PERCENTAGEM VOLUMICA DE BENZENO PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS [77].	51
FIGURA 3.31 PERCENTAGEM VOLUMICA DE BENZENO PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS [77].	51
FIGURA 3.32 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DE MTBE PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS.	52
FIGURA 3.33 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DE MTBE PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS.	52
FIGURA 3.34 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DE ETBE PARA GASOLINAS DE 95 OCTANAS.	53
FIGURA 3.35 PERCENTAGEM (MOL/MOL) DE ETBE PARA GASOLINAS DE 98 OCTANAS.	53
FIGURA 3.36 CONCENTRAÇÕES DE NAFTENOS EM GASOLINAS DE 95 OCTANAS 54	54
FIGURA 3.37 CONCENTRAÇÕES DE NAFTENOS EM GASOLINAS DE 98 OCTANAS 54	54
FIGURA 3.38 CONCENTRAÇÕES DE AROMÁTICOS EM GASOLINAS DE 95 OCTANAS 55	55
FIGURA 3.39 CONCENTRAÇÕES DE AROMÁTICOS EM GASOLINAS DE 98 OCTANAS 55	55
FIGURA 3.40 COMPARAÇÃO DOS NAFTENOS EXISTENTES NAS GASOLINAS DE 95 OCTANAS 56	56
FIGURA 3.41 COMPARAÇÃO DOS NAFTENOS EXISTENTES NAS GASOLINAS DE 98 OCTANAS 56	56
FIGURA 3.42 COMPARAÇÃO DOS AROMÁTICOS EXISTENTES NAS GASOLINAS DE 95 OCTANAS. 57	57
FIGURA 3.43 COMPARAÇÃO DOS AROMÁTICOS EXISTENTES NAS GASOLINAS DE 98 OCTANAS. 57	57

Anexos

FIGURA C 1 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA B1-95 69	69
FIGURA C 2 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA B1-95 69	69
FIGURA C 3 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N8-98..... 70	70
FIGURA C 4 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N8-98..... 70	70
FIGURA C 5 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N9-95..... 71	71
FIGURA C 6 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N9-95..... 71	71
FIGURA C 7 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA B5-98 72	72
FIGURA C 8 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA B5-98 72	72
FIGURA C 9 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA B6-95 73	73
FIGURA C 10 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA B6-95 73	73
FIGURA C 11 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N1-98..... 74	74
FIGURA C 12 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N1-98..... 74	74
FIGURA C 13 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N2-95..... 75	75
FIGURA C 14 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N2-95..... 75	75
FIGURA C 15 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N3-95..... 76	76
FIGURA C 16 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N3-95..... 76	76
FIGURA C 17 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N4-98..... 77	77
FIGURA C 18 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N4-98..... 77	77
FIGURA C 19 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N5-95..... 78	78
FIGURA C 20 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N5-95..... 78	78
FIGURA C 21 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N6-98..... 79	79
FIGURA C 22 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N6-98..... 79	79
FIGURA C 23 ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C PARA A AMOSTRA N7-98..... 80	80
FIGURA C 24 ESPECTRO DE RMN DE ¹ H PARA A AMOSTRA N7-98..... 80	80

Notação e Glossário

¹ tr, ² tr	Tempos de Retenção (1 ^a e 2 ^a dimensão respectivamente)	s
°C	Graus	°C
T	Temperatura	°C
Ti	Temperatura a i graus	°C
d _t	Densidade a t graus	kg/L
k	Constante	Adimensional
Siglas		
1DGC	A cromatografia de gás unidimensional	-
3D	Três dimensões	-
%V/V	Percentagens volúmicas	-
¹³ C	RMN de Carbono 13	-
¹ H	RMN de protão	-
ASTM	Sociedade americana para testes e materiais	-
B	Marca branca	-
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno	-
CFR	Cooperative Fuel Research Committee	-
CO	Monóxido de carbono	-
CTE	Chumbo tetraetilo	-
CTM	chumbotetrametilo	-
EPA	Agência Norte-Americana de Protecção Ambiental	-
ETBE	Etil- <i>terc</i> butil éter	-
FIA	Indicador de absorção por fluorescência	-
GC	Cromatografia em fase Gasosa	-
GC×GC–TOFMS	Cromatografia compreensiva bidimensional em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo	-
GC-GC	Cromatografia gasosa bidimensional	-
IAD	Índice Antidetonante	-
ID	Índice de dirigibilidade	-
IO	Índice de octano	-
ISO	Organização internacional de normas	-
IVG	Índice de volatilidade da gasolina	-
MDGC	Cromatografia multidimensional	-
MON	Motor Octane Number	-
MS	Espectrometria de Massa	-
MTBE	Metil- <i>terc</i> butil éter	-
N	Marca normal	-
NO _x	Óxido de azoto com x oxigénios	-
PEi	Percentagem de volume destilado a i graus	V/V

PONA	Parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos	-
ppm	Partes por milhão	-
PVR	Pressão de vapor Reid	milibar
RdON	Road Octane Number	-
RF	Rádio frequência	-
RMN	Ressonância magnética nuclear	-
RON	Research Octane Number	-
rpm	Rotações por minuto	-
TAA	Terc-amil álcool	-
TAME	<i>Terc</i> -amil metil éter	-
TBA	Terc-butil álcool	-
TIC	Corrente total de iões	-
TMS	Relativo ao sinal do tetrametilsilano	-

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Do crude a gasolina

A gasolina, combustível utilizado principalmente em automóveis com motor de injeção, é o resultado de um processo complexo em que o crude é extraído e transformado pela indústria petroquímica em diversos produtos [1-4], como por exemplo querosene, GLP, gasolina, gasóleos, óleos lubrificantes, betumes, ... O crude difere de ponto para ponto do globo terrestre mas também de poço para poço, sendo constituído na sua grande parte por hidrocarbonetos (moléculas constituídas por carbono e hidrogénio), mas também por derivados de enxofre e azoto, sais e alguma água em menor quantidade [2, 5-7].

Como o petróleo é constituído por vários hidrocarbonetos com uma variação elevada de carbonos, existe um conjunto de métodos para a sua refinação que surgem através da separação dos vários compostos do petróleo. Estes métodos variam consoante a sua composição, bem como das normas a que cada país ou região aplica para o processo de refinação. Essa refinação é constituída normalmente por três etapas, processo de separação, de extracção e conversão, mas que podem ser alteradas ou inexistentes dependendo do que a empresa pretende obter [1, 6-8].

Processos de Separação

A destilação fraccionada transforma o crude em várias correntes, em função do seu peso molecular (diferença de volatilidades), separando-o em vários tipos de produtos. A *Figura 1.1* ilustra as várias correntes resultantes da destilação fraccionada [6, 9].

O primeiro processo de separação é numa câmara flash que separa a fase gasosa da fase líquida, de onde resulta a extracção de alguma gasolina, metano e naftas leves.

O segundo passo ocorre numa coluna de destilação atmosférica em que se decompõe o crude em várias fracções dependendo do ponto de ebulição dos vários compostos.

O terceiro processo ocorre também numa coluna de destilação a vácuo que separa o resíduo da coluna de destilação atmosférica em várias fracções, baixando assim o ponto de ebulição facilitando a separação do resíduo [10].

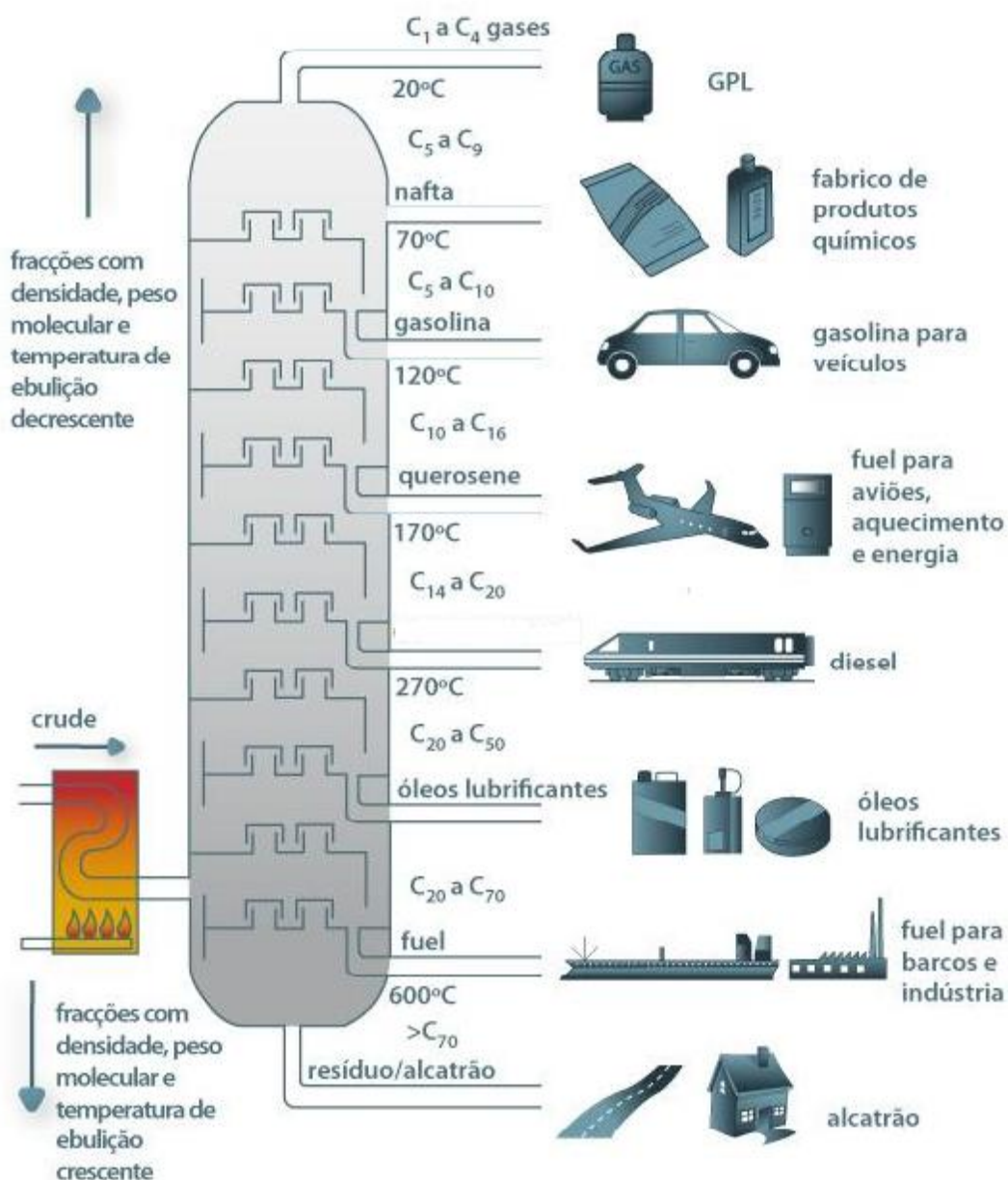


Figura 1.1 Esquema de uma destilação Fraccionada[1].

Processos de Extracção ou tratamento

O processo de extracção tem como principal objectivo remover os compostos indesejados, cuja legislação não permite a sua comercialização devido a estes produtos apresentarem teores fora da gama permitida. São processos complexos com catalisadores e hidrogénio a fim de reduzir a concentração de alguns compostos como enxofre, nitrogénio e compostos de oxigénio. [6, 8] Alguns dos processos de tratamento utilizados são: dessalgação electrostática, tratamento cáustico, tratamento Merox, tratamento Bender, Tratamento Dea/Mea, Hidrotratamento entre outros [10].

Processos de Conversão

O processo de craqueamento consiste em reduzir o peso molecular das moléculas dividindo-as em cadeias mais pequenas [3]. Assim, é aproveitado um resíduo para a produção de moléculas mais curtas mas comerciáveis como o gasóleo, aumentando assim o rendimento do crude. O craqueamento do petróleo pode ser realizado através de altas temperaturas (craqueamento térmico), com catalisadores (craqueamento catalítico), e com catalisadores e altas pressões de hidrogénio [6, 8, 9]. Alguns dos processos utilizados para a conversão do crude são: viscorredução, craqueamento térmico, craqueamento retardado, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, reforma catalítica, isomerização e alquilação catalítica, entre outros) [10].

1.2 Motor a gasolina

Os motores que utilizam gasolina bem como o gasóleo denominam-se motores de combustão interna, ou seja, a queima do combustível é feita dentro do motor que transforma combustão em energia aproveitando a energia de expansão do gás de combustão. Também existem motores de combustão externa, esta é feita fora do motor que é o caso dos comboios e barcos movidos a vapor [11-14].

Ignição por compressão - Este tipo de ignição é utilizada nos motores a gasóleo. O processo inicia-se com a compressão do ar pelo pistão. Isto causa um grande aumento na temperatura do ar. A seguir o combustível é injectado, vaporizando e misturando-se com o ar, e por fim, entrando em combustão devido à alta temperatura provocada pela taxa elevada de compressão.

Ignição por faísca - É o tipo de ignição utilizado para os motores a gasolina. Neste tipo de motor recorre-se ao uso de uma corrente eléctrica gerada por uma vela de ignição de modo a iniciar a combustão da mistura ar/combustível. Inicialmente, o combustível é misturado com o ar, e, ao fazer-se a compressão com um pistão na presença de uma faísca, dá-se início ao processo de combustão.

Na actualidade os carros utilizam quase todos os ciclos a 4 tempos para converter gasolina em energia mecânica. Este também é conhecido por “ciclo Otto” em homenagem a Nikolaus Otto que foi quem o inventou em 1867 [15]. Existe também o ciclo a 2 tempos utilizados principalmente em veículos de 2 rodas [12, 15].

O ciclo de 4 tempos é constituído por 4 etapas: admissão, compressão, combustão e descarga [11-13, 15]:

1. Admissão - A válvula de admissão abre-se enquanto o pistão se desloca para baixo, provocando a entrada de ar e a admissão de combustível
2. Compressão - O pistão vai comprimir a mistura ar-combustível provocando um aumento de temperatura, o que torna a explosão mais potente.
3. Combustão - Quando o pistão atinge o topo do seu curso, a vela de ignição solta uma faísca para inflamar a gasolina. A gasolina no cilindro entra em combustão, aumentando rapidamente o seu volume, empurrando o pistão para baixo.
4. Descarga ou escape - Assim que o pistão atinge a parte de baixo do seu curso, a válvula de escape abre e os produtos de combustão deixam o cilindro.

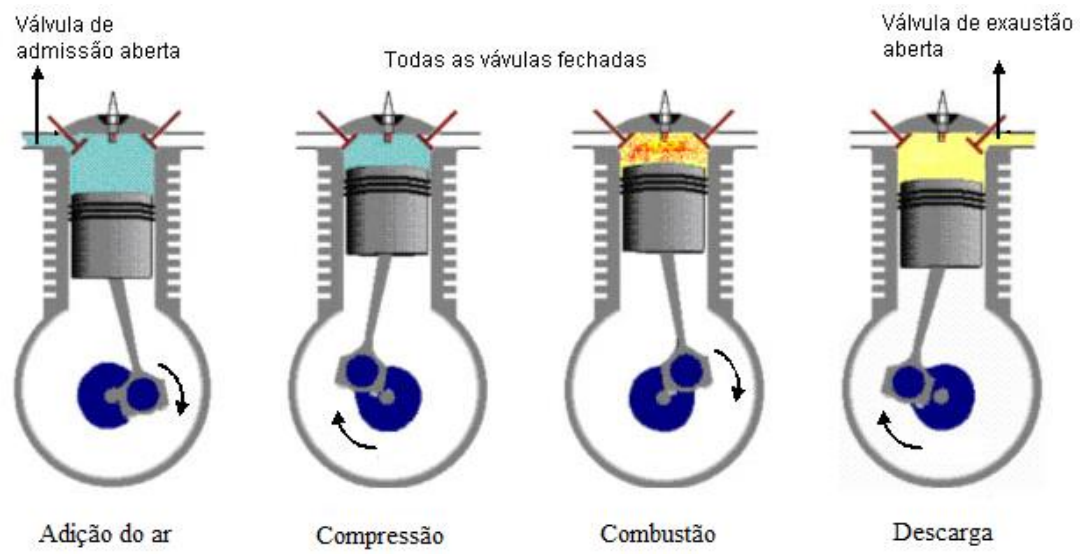


Figura 1.2 Esquema do ciclo de quatro tempos de um motor a gasolina [12].

1.3 Composição Química do gasolina

A gasolina é constituída por mais de 500 moléculas diferentes [6, 16, 17] É uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, cuja composição depende da natureza do crude do qual foi gerado e do processo a que foi submetido. A constituição da gasolina é à base de hidrocarbonetos entre 4 e 14 átomos de carbono que se agrupam em 4 classes distintas dependendo da sua estrutura molecular: parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos. A gasolina contém também hetro-compostos ou seja compostos contendo nitrogénio metais e oxigénio bem como aditivos que vão ser adicionados para aumentar o rendimento da gasolina bem como para cumprir os requisitos impostos pela legislação em vigor.

1.3.1 Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos Saturados

- Alcanos acíclicos: na indústria petrolífera são designados por parafinas. Têm como fórmula geral C_nH_{2n+2} , podendo observar-se na gasolina, cadeias lineares (*n*-parafinas) ou parafinas ramificadas [18, 19].

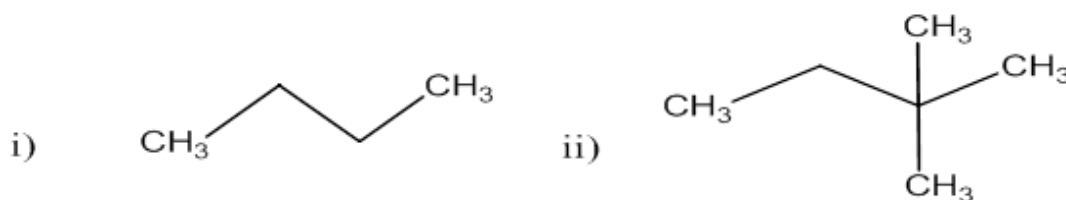


Figura 1.3 Estruturas moleculares de parafinas existentes na gasolina; i) butano (C_4H_{10}); ii) 2,2-dimetil-butano (C_6H_{14})

- Cicloalcanos: Designados por naftenos na indústria petrolífera, apresentam estrutura cíclica constituída geralmente por 5-6 carbonos e grupos substituintes de alquilo. A sua definição é baseada no número de estruturas cíclicas que apresentam. Quando apresentam apenas uma estrutura cíclica a fórmula geral é C_nH_{2n} [18, 19].

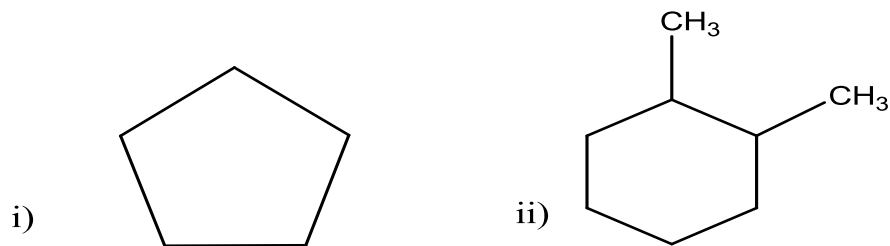


Figura 1.4 Estruturas moleculares de naftenos existentes na gasolina; i) ciclopentano (C_5H_{10}); ii) 1,2-dimetilciclohexano (C_8H_{16})

Hidrocarbonetos Insaturados

- Olefinas: Com a fórmula geral C_nH_{2n} , apresentam pelo menos uma ligação dupla na sua estrutura. Geralmente a quantidade existente no crude é muito pequena, ou até nula. No entanto, são formadas em grande quantidade em alguns processos de refinação, principalmente no craqueamento térmico e catalítico. [18-20]. Quando presentes em altos teores são responsáveis pela instabilidade química da gasolina, pois apresentam a tendência de reagirem entre si e com outros hidrocarbonetos na presença de oxigênio, luz ou calor, gerando polímeros (goma). Altas concentrações de olefinas contribuem para maior nível de emissão de óxidos de nitrogênio[21].

- Aromáticos: Contêm na sua estrutura pelo menos um anel benzênico. Pode conter um anel aromático (hidrocarbonetos monoaromáticos), dois ou mais anéis. Quando apresentam apenas um anel, a sua fórmula geral é C_nH_{2n-6} [18-20].

Os compostos aromáticos destacam-se por conferirem as gasolinas uma boa resistência à auto-ignição, devido ao anel benzênico na sua estrutura molecular. Os aromáticos têm a desvantagem de gerarem mais fumo e depósitos de carbono durante a queima no motor do que o verificado para compostos saturados e olefinas [21].

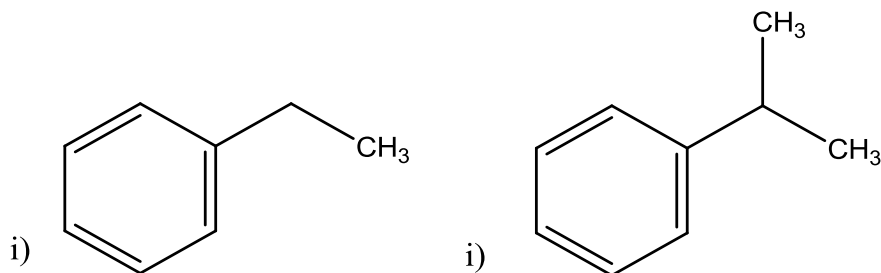


Figura 1.5 Estruturas moleculares de aromáticos existentes no gasolina; i) etilbenzeno (C_8H_{10}); ii) isopropilbenzeno (C_9H_{12})

1.3.2 Compostos Oxigenados

Os compostos oxigenados são adicionados à gasolina visando a elevação da octanagem, propriedade fundamental para um bom desempenho do motor. Através do seu uso ocorre também uma redução da emissão de CO e de NO_x, proporcionando um melhoramento significativo na qualidade dos gases de combustão [22]. Os éteres também começaram a ser utilizados com maior frequência devido a maior importância que passaram a receber das refinarias, aproveitando o seu potencial enriquecedor de octanagem na formulação de gasolina. Estes compostos oxidados vieram substituir os compostos antidetonantes à base de tetra-alquil chumbo [22]. Éteres e álcoois são usados em vários percentuais na gasolina (entre 1% a 20% de concentração em volume). Entre os álcoois de maior destaque está o metanol, etanol, isopropanol e *t*-butanol. Dos éteres desponta o MTBE, além do ETBE e TAME, entre outros. Os éteres têm relativa facilidade de mistura com componentes da gasolina [22].

1.3.2.1 Etanol

O etanol é bastante usado em países como o Brasil, devido à grande abundância de matéria-prima. O etanol tem várias vantagens como o aumento da octanagem da gasolina, principalmente se o valor inicial do número de octanas for baixa, e a redução da poluição ambiental, provocada pelas emissões dos gases como NO_x e CO. Porém, a ausência de qualidades lubrificantes, trás ao álcool etílico uma grande desvantagem, acabando por provocar problemas como desgaste das peças do motor e no sistema de escape, devido à corrosão que resíduos da sua queima provocam [24]. Aspectos que sofrem redução são o desempenho do motor quanto à sua potência e economia [25].

1.3.2.2 MTBE

O MTBE (metil-*terc* butil éter) tem grande aplicabilidade pela indústria de derivados do petróleo como impulsor do número de octana e também fornecendo oxigênio necessário para aumento da eficiência da queima do combustível. A sua qualidade quanto a octanagem foi aprovada desde 1979. O átomo de oxigênio do MTBE contribui para a redução das emissões de monóxido de carbono. Em 1981 a EPA, Agência Norte-Americana de Protecção Ambiental, aprovou a adição de 10% em volume do éter na gasolina. Em 1992 com o advento do *Clean Air Act Amendments* foi determinado o aumento para 17% [26]. O mercado dos oxigenados foi dominado pelo MTBE, sendo factores como baixa volatilidade, completa miscibilidade com a gasolina e baixa tendência de submeter-se ao ataque de peróxidos determinantes de seu rápido crescimento comercial [27-30]. No entanto pela sua solubilidade elevada em água e grande mobilidade no subsolo, pois é resistente a decomposição por agentes químicos ou biológicos, tem resultado em detecção do oxigenado nos lençóis freáticos [26].

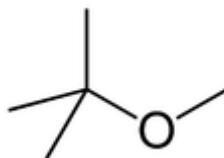


Figura 1.6 Estrutura da molécula de MTBE

1.3.2.3 ETBE

A formação do ETBE (etil-*terc* butil éter) a partir do etanol e isobuteno é uma reacção moderadamente exotérmica e via catálise ácida. O ETBE tem função energética e ainda oxigena e proporciona uma melhor queima da gasolina. Assim como o MTBE, o catalisador utilizado na maioria das vezes é uma resina macro reticular de permuta de iónica. Apesar de grande selectividade reaccional alguns subprodutos podem ser gerados, como o di-isobuteno e o dietil éter. Este fenómeno ocorre principalmente a elevadas temperaturas ou quando a razão molar etanol/isobuteno estiver distante da estequiometria. A presença de água contaminando o álcool etílico resulta na formação do TBA (terc-butil álcool) [31]. Várias fábricas de MTBE já foram adaptadas para produção do ETBE.

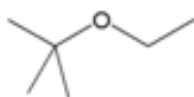


Figura 1.7 Estrutura da molécula de ETBE

1.4 Propriedades da gasolina

1.4.1 Propriedades físicas da gasolina

As propriedades físicas tais como a massa volúmica, a volatilidade e a pressão de vapor são as características mais importantes do combustível. Estas propriedades se forem alteradas podem afectar a condução do combustível dentro do motor bem como o consumo e emissão de gases, além de aumentar a perigosidade no armazenamento e manuseamento da gasolina [32, 33].

Massa volúmica da gasolina

A massa volúmica é um requisito para a indústria automóvel projectar a alimentação do motor, bem como todo o sistema de escoamento para todas as partes mecânicas do motor. A alteração da densidade pode afectar a mistura gasolina/ar, causando operações instáveis.

A massa volúmica é medida, em geral, a 15 °C, expressa em kg/L e a sua dependência com a temperatura pode ser calculada através da *Equação 1*, onde T é a temperatura (°C), d_t a densidade a temperatura T, d_{15} a densidade a 15 °C e $k=0,00085$ para o combustível em causa [34].

$$d_t = d_{15} - k(T - 15)$$

Equação 1 Densidade media.

Na *Tabela 1.2* encontra-se as especificações em relação a densidade específica da gasolina bem como a temperatura e a norma que deve de ser seguida para realizar o teste da densidade.

Tabela 1.1 Limites permitidos e método de testes da densidade [77]

Massa Volúmica, 15°C kg/m ³			
Limites		Método de ensaio	Ano de publicação
Mínimo	Máximo		
748	762	ISO 3675	2010

Pressão de Vapor

Esta propriedade é a mais importante para o início de um motor a gasolina, enquanto não existe aquecimento do mesmo. Se a pressão de vapor for muito baixa o motor pode até nem começar a trabalhar [34].

Na *Tabela 1.3* estão explícitos os valores máximos e mínimos para gasolinas de 98 e 95 octanas, bem como as normas para o seu cálculo. Podemos verificar também que os limites dependem da altura do ano em que é feita a análise devido à influência da temperatura ambiente.

Tabela 1.2 Característica dos dois tipos de gasolina para a pressão de vapor [77].

Pressão de vapor						
	Unidades	Euro super		Super plus		Método de ensaio
		Limites		Limites		
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
DE 1 de Maio a 30 de Setembro	kPa	45,0	60,0	45,0	60,0	EN 13016-1(DVPE)
Meses de Outubro e Abril	kPa	60,0	90,0	60,0	90,0	
DE 1 de Novembro a 30 de Março	kPa	60,0	90,0	60,0	90,0	

O conhecimento da pressão de vapor é essencial para a segurança no transporte e armazenamento da gasolina, para que assim se limite ao máximo a evaporação da gasolina. Se a gasolina for muito rica em componentes leves pode ocorrer a paralisação do motor devido a formação de bolhas de vapor, não deixando que o líquido chegue à câmara de combustão. Por outro lado a pressão em excesso, pode levar a uma ineficiência na combustão o que vai levar à libertação de gasolina pelo escape e a uma ineficiência energética, aumentando o seu consumo.

Destilação

A destilação é muito importante porque através dela é possível obter o ponto de ebulição da amostra e assim ter as várias fracções da amostra.

O método para a determinação do perfil de destilação da gasolina é o ISO 3405. Com este método determina-se uma curva de destilação da gasolina que vai indicar se a gasolina em causa tem todos os constituintes que vão ser precisos para as várias etapas de funcionamento do motor [8, 33].

No caso de o motor estar frio, vai ser necessário a vaporização de uma quantidade maior de gasolina para colmatar a potência precisa. Para isto acontecer a gasolina tem que ter fracções leves para elevar a fracção gasolina/ar, ou seja vai precisar de ter fracções leves de gasolina para se vaporizar rapidamente. Esta fracção corresponde a 0 a 20% do volume de destilação [34].

Altas proporções de hidrocarbonetos leves na gasolina, ao se vaporizarem, podem levar ao roubo da energia do sistema causando o congelamento da humidade do ar nas válvulas e tubulações. O congelamento pode levar à paragem do motor [34].

Quando o motor inicia o seu movimento vai ser necessário que haja um rápido aquecimento na entrada da gasolina para que assim o motor comesse a trabalhar de uma forma uniforme, diminuindo o consumo e aumentando a potência. São as fracções intermédias da gasolina que vão afectar o tempo necessário para o aquecimento do motor e corresponde a uma faixa de 20 a 90% do destilado. O factor de aquecimento do motor (FA) pode ser calculado pela *Equação 2* onde T é a temperatura em °C onde 50 a 90% da amostra é evaporada [34].

Atingido o pleno funcionamento do motor, é necessário o envio para a câmara de combustão, fracções mais pesadas da gasolina para que assim se possa aumentar a potência do motor e reduzir os consumos. São as fracções mais pesadas da gasolina acima dos 90% do destilado que vão aumentar a potência do motor. Apesar destas fracções mais pesadas darem mais potência ao motor e reduzirem os consumos estes não podem ser em maior quantidade porque podem diluir o óleo lubrificante se saísse da câmara de combustão. Além disso a combustão deve ser o mais completa possível para assim evitar os resíduos na câmara de combustão [34].

$$FA = \frac{(T_{50} - T_{90})}{2}$$

Equação 2 Equação do factor de aquecimento [34]

A norma vai impor os valores mínimos e máximos para a destilação de gasolinas com 98 e 95 octanas. Estes valores podem variar dependendo da temperatura ambiente. Podemos também verificar o teste que é usado para o cálculo da destilação. (*Tabela 1.4*)

Tabela 1.3 Especificação para a destilação para os vários tipos de gasolina [77].

Destilação						
	Unidades	Euro super		Super plus		Método de ensaio
		Limites		Limites		
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Evaporado a 70°C						EN ISO 3405
De 1 de Maio a30 de Setembro	%V/V	20,0	48,0	20,0	48,0	
De 1 de Outubro a 30 de abri	%V/V	22,0	50,0	22,0	50,0	
Evaporado a 100°C	%V/V	46,0	71,0	46,0	71,0	
Evaporado a 150°C	%V/V	75,0	-----	75,0	-----	
Ponto final	°C	-----	210	-----	210	
Resíduo	%V/V	-----	2	-----	2	

Volatilidade

A capacidade da gasolina passar do estado líquido ao vapor é denominada de volatilidade. Esta característica pode ser analisada através da pressão de vapor (PVR) e da curva de destilação. A volatilidade é importante porque a combustão é feita em meio gasoso dentro da câmara de combustão [33].

A volatilidade da gasolina tem que ser equilibrada nas várias faixas de destilação para, assim termos um elevado desempenho do motor. Este desempenho é denominado dirigibilidade, qualidade de poder ser dirigido, que é quando o motor corresponde às expectativas independente da temperatura do motor. A volatilidade também vai afectar a emissão de hidrocarbonetos para a atmosfera [34].

A volatilidade é afectada pela temperatura e pela pressão, logo não vai existir um valor óptimo mas sim uma gama dependendo do clima e da altitude onde se vai deslocar o veículo. O índice de volatilidade da gasolina (IVG) que pode ser calculado pela *Equação 3* onde PVR e IVG são expressos em milibar e PE_{70} é a percentagem de volume destilado a 70 °C.

$$IVG = PVR + 7 \times PE_{70}$$

Equação 3 Equação do índice de volatilidade da gasolina (IVG) [34].

A dirigibilidade é a maneira como o motor responde aos estímulos que está directamente relacionado com a volatilidade da gasolina pela *Equação 4* onde T_{10} , T_{50} e T_{90} são as fracções de evaporação em °C [34].

$$ID = 1,5 \times \left(\frac{T_{10} - 32}{1,8} \right) + 3,0 \times \left(\frac{T_{50} - 32}{1,8} \right) + \left(\frac{T_{90} - 32}{1,8} \right)$$

Equação 4 Equação do índice de dirigibilidade da gasolina [34]

Outras relações foram definidas para levar em conta a presença de oxigénio

$$ID = 1,5 \times \left(\frac{T_{10} - 32}{1,8} \right) + 3,0 \times \left(\frac{T_{50} - 32}{1,8} \right) + \left(\frac{T_{90} - 32}{1,8} \right) + 11\% (O_2)$$

$$ID = 1,5 \times \left(\frac{T_{10} - 32}{1,8} \right) + 3,0 \times \left(\frac{T_{50} - 32}{1,8} \right) + \left(\frac{T_{90} - 32}{1,8} \right) + 7,0\% \text{ (V/V) de etanol}$$

Equação 5 Formula do índice de dirigibilidade da gasolina (ID) [34]

Os valores de ID da gasolina podem variar de 850 a 1300, um baixo valor significa uma melhor arranque a frio e um melhor desempenho a quente

1.4.2 Propriedades químicas da gasolina

Octanagem

A gasolina não deve ter uma detonação inadequada. Para isso é rectificada a razão de compressão e o grau de avanço, o que vai influenciar directamente na potência do motor bem como na eficiência térmica. [32, 35].

Para se determinar o índice de octano, é comparada a gasolina a uma mistura de iso-octano e de *n*-heptano, servindo como referência. O iso-octano é altamente detonante enquanto o *n*-heptano é pouco detonante. Um índice de octanagem de 98% quer dizer que a gasolina se assemelha a uma mistura contendo 98% de iso-octano e 2% de *n*-heptano [36].

O índice de octano pode ser superior a 100% se à gasolina for adicionado um aditivo, o chumbo tetraetilo (CTE). Sabendo a quantidade de CTE adicionado podemos saber o índice de octanagem real da gasolina sem o aditivo [37].

Tabela 1.4 Constituintes da gasolina em função do número de octano [23]

Componente	Número de octanas
Parafinas	
<i>n</i> -butano	113
<i>n</i> -pentano	62
<i>n</i> -hexano	19
<i>n</i> -heptano	0
2-metilbutano	99
2,2-dimetilpropano	100
2,2-dimetilbutano	89
2,2-dimetilpentano	89
2,2,3-trimetilbutano	113
2,2,4-trimetilpentano	100
Olefinas	
1-penteno	152
2-metil-2-butenos	176
3-metil-2-penteno	130
2,4,4-trimetil-1-penteno	164
Naftenos	
Ciclopentano	141
Metilciclopentano	107
Ciclohexano	110
1,2-dimetilciclohexano	104
1,4-dimetilciclohexano	66
Aromáticos	
Benzeno	99
Tolueno	124
<i>n</i> -xileno	145
Etilbenzeno	124
Propilbenzeno	127
Isopropilbenzeno	132

O índice de octano pode ser calculado através de um motor chamado CFR (Cooperative Fuel Research) que trabalha apenas com um pistão e resiste a explosões. O CFR trabalha com várias relações combustíveis/ar. Esta relação vai fazer com que a compressão varie, dando origem a várias explosões com intensidades diferentes.

O índice de octanagem vai ser calculado por uma interpolação linear, na qual se determina a mistura de referência dos respectivos testes, que tem o mesmo comportamento da gasolina que está a ser analisada.

Existem dois métodos de pesquisa que são utilizados. O RON (Research Octane Number) que opera a velocidades baixas e a condições de detonação média. O MON (Motor Octane Number) correlaciona melhor o motor a altas velocidades e a altas temperaturas na explosão. A diferença entre os dois está associada essencialmente às rotações do motor, à temperatura de admissão da gasolina e ao ângulo do escoamento no distribuidor. Para uma dada gasolina, o RON é sempre superior ao MON e a diferença entre os dois é chamada de sensibilidade da gasolina [33].

Como o RON e o MON são medidos num motor de apenas um pistão, foi criado uma correlação para converter o valor para os motores que utilizam mais do que um pistão. Essa correlação é dada pela *Equação 6* ao qual se vai chamar de índice de octano na estrada (Road Octane Number - RdON) [34].

$$RdON = a \times (RON) + b(MON) + c$$

Equação 6 RdON [34].

$$RdON = 0,5(RON) + 0,5(MON)$$

Equação 7 RdON simplificado [34]

Uma boa aproximação para os parâmetros a, b e c são: a=b=0,5 e c=0, ou seja, a fórmula vai ser simplificada ficando como na *Equação 7*. Neste caso, o RdON é denominado de índice Antidetonante (IAD) [34].

Na *Tabela 1.6* delimita os mínimos exigidos pela lei Portuguesa para o RON e MON para a gasolina de 98 octanas e 95 octanas. Os valores de MON e RON têm que ser calculados pela norma ISO 5163 para o MON e pela norma ISO 5164 para o RON (*Tabela 1.5*). Calculando o RON e o MON pelas normas, pode-se verificar que a gasolina se encontra dentro das especificações, estas normas assumem especial relevância, de modo a todas as análises efectuadas sejam utilizadas pelos mesmos métodos, com materiais equivalentes, não originando discrepâncias, obtendo-se desta forma valores iguais para a mesma amostra.

Tabela 1.5 Parâmetros operacionais para o RON e o MON [34].

Parâmetros operacionais	RON	MON
Velocidade do motor, rpm	600±6	900±9
Grau de avanço da ignição, antes do ponto morto superior	13	14 a 26 (*)
Temperatura de admissão do ar °C	52±1	38±2,8
Temperatura do combustível °C	Sem pré-aquecimento do combustível	149±1
Relação combustível/ar	(**)	(**)

(*) Variável com a razão de compressão

(**) Adaptado em cada caso para obter a maior intensidade de explosão. Em geral entre 1,05 e 1,10

Tabela 1.6 Limites impostos pelo decreto-lei 142/2010 para os valores mínimos de RON e MON [77].

RON, Mínimo e MON, Mínimo				
Euro super		Super plus		Método de ensaio
Limites		Limites		
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
95	-----	98	-----	EN ISO 5164
85	-----	87	-----	EN ISO 5163

Optimização da composição – Aditivos adicionados na refinaria

O RON e o MON dos hidrocarbonetos dependem da sua estrutura química. A diferença entre as características antidetonantes da gasolina só depende da sua composição.

Os aditivos que são adicionados à gasolina têm como finalidade melhorar as características antidetonantes, diminuir os problemas de oxidação, desactivar metais e prevenir a pré-ignição[33].

Na refinaria existem gasolinas que não atingem o índice de octanagem, logo, para ser comerciável tem que se adicionar aditivos para assim ter as especificações requeridas.

Os aditivos que melhoram o índice de octanagem são influenciados pelo teor de enxofre, ou seja, quanto maior o teor de enxofre, pior as respostas dos aditivos. As parafinas são os que apresentam melhor resposta aos aditivos seguidos pelos nafténicos, olefinas e aromáticos.

Formulação

A formulação da gasolina resulta de uma combinação de várias correntes de hidrocarbonetos, pelo menos 8 a 15. Estas correntes podem ser de várias composições químicas desde o butano (componente leve) até a nafta pesada (componente pesado).

A gasolina comercial é geralmente uma mistura de várias naftas, pesada e leve, logo é necessário estimar o seu IO [34].

Além do índice de octanagem, a gasolina deve satisfazer outras especificações tais como a pressão de vapor, ponto de ebulição inicial, intermediário e final, conteúdo de enxofre, cor, estabilidade, teor de aromáticos e olefinas. Esta mistura de componentes é a garantia de satisfação de todas as condições impostas e é um grande factor para a economia das empresas. Em geral é utilizado software específico para encontrar as várias possibilidades existentes.

A *Tabela 1.7* delimita as percentagens volúmicas impostas pelo decreto-lei 142/2010 de Portugal para as olefinas, aromáticos e benzeno dando valores máximos e as respectivas normas para a sua análise e aplicação.

Tabela 1.7 Representação dos limites máximos impostos pela lei Portuguesa para olefinas, aromáticos e benzeno [77].

Análise de hidrocarbonetos						
Características	Unidades	Euro super		Super plus		Método de ensaio
		Limites		Limites		
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Olefinas	%V/V	-----	18,0	-----	18,0	ASTM D1319
Aromáticos	%V/V	-----	35,0	-----	35,0	EN 14517
Benzeno	%V/V	-----	1,0	-----	1,0	EN 12177
						EN238
						EN 14517

Outras especificações

Para além dos testes físicos já referidos anteriormente, existem outros testes que são feitos para garantir a sua especificação.

Corrosão à lâmpada de cobre

Neste teste submete-se uma lâmpada de cobre à gasolina durante 3 horas e a 50 °C. O teste vai indicar a quantidade de enxofre existente na gasolina, quanto maior for a sua quantidade, tanto maior vai ser a corrosão das peças mecânicas do motor.

O enxofre para além de ser um agente de corrosão também aumenta a poluição atmosférica. Este pode ser oxidado a SO₂ e a SO₃, o que vai fazer com que o catalisador dos carros não funcione na sua plenitude, libertando uma maior quantidade de CO e NO_x.

Os diferentes métodos de análise são representados na *Tabela 1.8*.

Tabela 1.8 Vários testes para obtenção do teor de enxofre [34].

ASTM D 4294	Produtos de Petróleo- Determinação do Enxofre por Espectrometria de Fluorescência de raio X (Energia dispersiva)
ASTM D 2622	Enxofre em Produtos de Petróleo Comprimento de Onda Disperso em Espectrometria de Fluorescência de Raio X
ASTM D 3129	Traços de Enxofre em hidrocarbonetos Leves de Petróleo por Microculometria Oxidativa

Ensaio de estabilidade à oxidação

A gasolina é constituída por vários hidrocarbonetos, mas as olefinas são as que são mais afectadas pelo oxigénio. Estas depois de serem oxidadas, vão dar origem a gomas e vernizes por polimerização. A formação de goma vai criar vários problemas ao escoamento da gasolina como um desgaste mecânico do conjunto cilindro-pistão.

1.4.3 Outros aditivos adicionados à gasolina

Os aditivos são adicionados à gasolina para que esta ganhe características que não tinha na sua natureza [38].

Inibidores de corrosão

São os responsáveis para que não haja corrosão no tanque e nas tubagens. Para isso é adicionado à gasolina, ácidos carboxílicos ou carboxilatos [38].

Desemulsificantes

São adicionados à gasolina para evitar emulsões estáveis entre a água e a gasolina, para isso são adicionados derivados de poliglicóis [38].

Detergentes e dispersantes

São os responsáveis para que não exista depósitos no sistema de injeção e nas válvulas, para isso são adicionados polibutenos succinamidas [38].

Controladores de depósitos

São adicionados à gasolina, polibuteno amina para que evite os depósitos nas válvulas e sistema de injeção[38].

Corantes

Os corantes são adicionados para se poderem distinguir os vários tipos e funções de cada gasolina, para isso são adicionadas substâncias sólidas ou líquidas para darem uma tonalidade diferente. Na *Tabela 1.9* observam-se os aditivos e as várias cores a que dão origem.

A *Tabela 1.10* especifica a cor e o aspecto que uma gasolina portuguesa deve ter por imposição da lei, se ela tiver um aspecto ou cor diferente é porque a gasolina está alterada ou contém alguma substância estranha à sua composição.

Na gasolina a cor não vai ser tão importante como no gasóleo onde existem cores diferentes para identificar o gasóleo agrícola que é mais barato que o gasóleo rodoviário.

Tabela 1.9 Corantes da gasolina [34].

Cor	Aditivo
Azul	1,4 dialquilamino antroquinona
Amarela	p-dietilamino azobenzeno
Vermelha	Metil derivado do azobenzeno-4-azo-2 naftol

Tabela 1.10 Cor e aspecto dos tipos de gasolina em Portugal [34]

Características	Euro super	Super plus
Aspecto	Claro e límpido	Claro e límpido
Cor	Violeta	Azul

Redutores de atrito

São os responsáveis pelo maior escoamento dentro das tubulações e assim diminuem o consumo de energia. Para este efeito são adicionados polímeros de alto peso molecular à gasolina.

1.5 Objectivos

Este trabalho teve como objectivo a análise física e química da gasolina. A análise química consistirá na identificação dos compostos da gasolina e a sua família, dividindo a gasolina em quatro grandes famílias, ou seja em parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos.

As propriedades físicas serão calculadas a viscosidade, a densidade e a destilação para ver qual a quantidade de destilado em função da temperatura.

2 Técnicas de Análise

2.1 Amostras

No presente trabalho foram analisadas treze amostras de gasolina no total. Estas amostras estão divididas em marcas brancas (supermercados) e marcas de referência que são as gasolinas com marca tipo B.P ou GALP. As gasolinas que foram analisadas são de 95 octanas como de 98 octanas.

A amostra B2-98 só vai ter dados da cromatografia em fase gasosa devido a falta de amostra.

Os erros apresentados foram calculados através dos desvios das três réplicas que foram feitas para cada amostra em todos os testes.

Tabela 2.1 Amostras analisadas e respectiva data de recolha

Amostras	Origem	Data
B1-95	Feira Nova	21-01-2011
N1-98	B.P.	20-01-2011
N2-95	Repsol	20-01-2011
N3-95	Galp	20-01-2011
B2-98	Jumbo	21-01-2011
N8-98	Repsol	20-06-2011
N9-95	Cepsa	20-06-2011
N4-98	Cepsa	21-06-2011
N5-95	B.P.	21-06-2011
N6-98	Feira Nova	21-06-2011
N7-98	Galp	22-06-2011
B5-98	Jumbo	22-06-2011
B6-95	Jumbo	24-06-2011

2.2 Análise das Propriedades Físicas

No presente trabalho foram efectuadas análises químicas e físicas para 13 amostras diferentes de gasolina. As amostras encontram-se distribuídas em 2 gamas de qualidade: marca branca (B) e normal (N). O número depois da letra é o número da amostra e em seguida vem o número de octanas da respectiva amostra. Por exemplo N1-98 é uma gasolina normal da amostra 1 com 98 octanas. Foram feitos testes a viscosidade e densidade da gasolina, não foi possível realizar mais testes porque a indústria petrolífera tem normas e máquinas específicas para cada teste e que a Universidade não tem esses equipamentos.

A densidade e a viscosidade foram medidas através de um viscosímetro da Anton Paar SVM 3000 (*Figura 2.1*) para diferentes valores de temperatura no intervalo de 15°C a 40°C. A medição da viscosidade a partir deste equipamento vai de acordo com a norma ISO 12185:1996 [39]



Figura 2.1 Medidor de viscosidade cinemática SVM 3000, Anton Paar

A gasolina tem na sua regulamentação vários limites para uma destilação. Para ver se estes limites eram cumpridos e quais as diferenças entre elas foram feitos 3 ensaios para cada amostra, de modo a obter as diferentes temperaturas em função do destilado. Para minimizar as fugas, foi utilizado um balão de fundo redondo feito à medida com um volume de 250 mL que possibilita a ligação directa ao condensador. Foi isolada a saída do condensador para a proveta e desligada a exaustão da hotte devido à gasolina ser volátil e perder se massa de destilado por convecção. Foram destilados 100 mL de cada amostra de gasolina tendo sido medidas as temperaturas em função do volume do destilado com um termopar *Fluke 54 II Thermometer*. O

esquema da destilação realizada pode ser observado na *Figura 2.2*. Foram realizados três ensaios por amostra a fim de diminuir o erro.

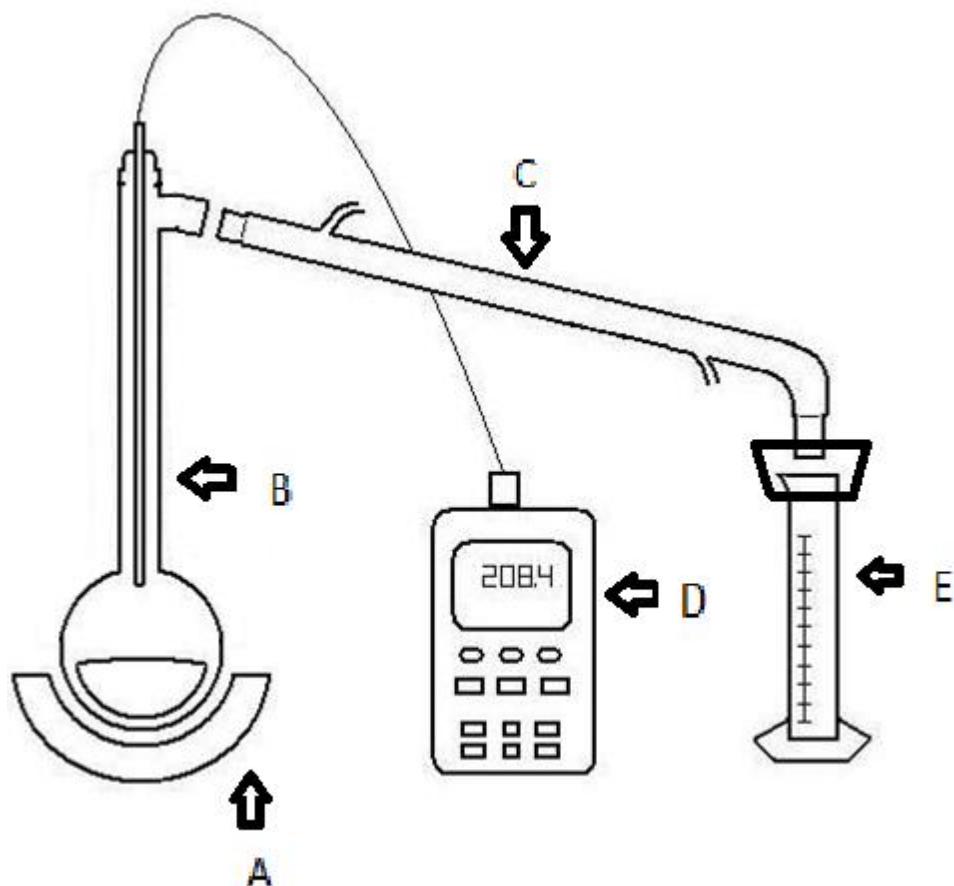


Figura 2.2 Esquema representativo da destilação efectuada – a) Manta de aquecimento; b) Balão de fundo redondo; c) Condensador; d); Termopar; e) Proveta

2.3 Análise da Composição Química

Existem vários métodos de análise da composição química, para a gasolina os mais utilizados são o RMN, FIA e cromatografia gasosa. Estas técnicas vão agrupar os vários hidrocarbonetos em quatro famílias, parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos. Devido à sua análise ser feita pelas suas famílias foi chamado o método PONA que corresponde à inicial de cada família a que vão ser classificados os compostos.

A ressonância magnética nuclear mais conhecida pelas siglas RMN consiste em submeter uma substância a um campo magnético forte aliado a um sinal de rádio frequência. Este método foi adaptado para a gasolina para conseguir medir concentrações de aromáticos, olefinas e alifáticos. Este método tem uma grande vantagem em relação à análise cromatografia porque vai conseguir fazer ensaios em menos espaço de tempo, o que para empresas com milhares de testes vai ser muito importante [9, 40].

Uma parte importante do controle da qualidade da gasolina envolve a análise quantitativa de alguns hidrocarbonetos. O método de indicador de absorção por fluorescência é usado para determinar a concentração de aromáticos, olefinas e alifáticos na gasolina [40].

Apesar de barato e simples, o método fornece informações limitadas quanto à composição além de pouca reprodutibilidade e precisão. Também é comum a constatação de que gasolinas com grandes quantidades de di-olefinas produzirem contornos mal definidos na coluna de absorção, o que torna a reprodutibilidade ainda pior [9].

Com a ajuda de uma cromatografia gasosa, os componentes podem se separados em parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos (PONA), assim como quantificar compostos oxigenados e benzenos [9].

2.3.1 GC×GC-TOFMS

A cromatografia de gás unidimensional 1DGC tem várias limitações para analisar misturas complexas [41]. Assim foi criada a cromatografia multidimensional (MDGC) em que a amostra a analisar é submetida a duas ou mais colunas de cromatografias, para assim obter uma melhor separação e identificação dos compostos [42].

A GC×GC foi um dos maiores avanços para a análise de amostras complexas. A cromatografia (GC-GC) utiliza duas colunas como o próprio nome indica. Cada coluna tem uma selectividade específica, para assim conseguir separar a amostra, tendo associado a cada dimensão com um tipo específico de interacção entre a fase estacionária e o analito. Por exemplo, na primeira

dimensão pode ser usada uma coluna apolar, onde a separação dá-se pelos pontos de ebulição da mistura, enquanto que na segunda dimensão apresenta uma coluna polar, neste caso a separação ocorre de acordo com a polaridade dos analitos. As duas colunas estão ligadas entre si por um modelador, assim as separações que ocorrem em cada coluna são independentes (ortogonais) [40, 43-47].

A segunda coluna vai ser mais curta que a primeira para que consiga eluir cada fracção da primeira coluna antes que entre outra fracção da primeira coluna. Deste modo os componentes são separados em diferentes dimensões [43, 48].

Nos dias de hoje existem dois tipos de cromatografias multidimensional, do tipo *heart-cut*, e a cromatografia em fase gasosa bidimensional compreensiva.

A utilização da cromatografia bidimensional (GCxGC) vai aumentar a capacidade de separação, aumentar a sensibilidade (detecção do analito que é um elemento de interesse) e a geração de cromatogramas estruturados em três dimensões que facilitas a identificação dos vários compostos [43, 48-50].

Em cromatografia bidimensional do tipo *heart-cut* as pequenas fracções da fase móvel da primeira coluna (eluente) que passam para a segunda coluna vão ser separados na mesma, mas por métodos diferentes. Estas fracções podem ser colectadas através criogenização ou passam directamente para a segunda coluna [43, 46, 48, 51-55].

A *Figura 2.3* representa um sistema GCxGC compreensivo onde se encontra o modelador, injector, colunas, forno e o detector.

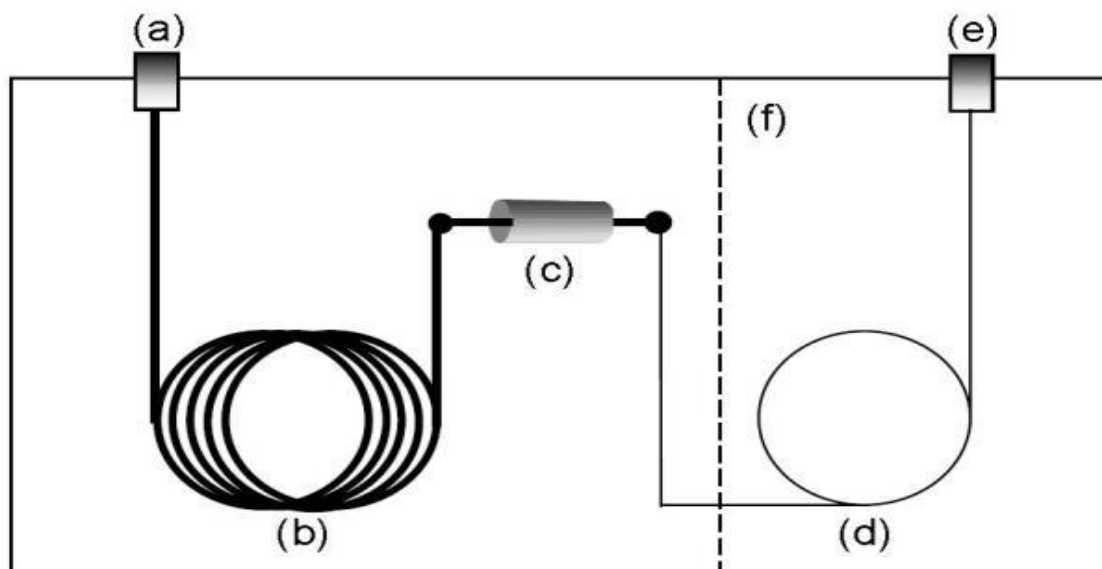


Figura 2.3 Esquema representativo da cromatografia em fase gasosa bidimensional compreensiva. (a) Injetor; (b) Coluna da primeira dimensão; (c) Modulador; (d) Coluna da segunda dimensão; (e) Detector; (f) forno secundário (opcional) [43]

No início é injectada a amostra, esta vai para a primeira coluna (primeira dimensão) realizando a separação como se fosse um 1DGC. Há medida que a amostra vai passando a primeira coluna, ela vai sendo aprisionada e focada pelo modulador por um determinado período de tempo, em seguida vai sendo injectada para a segunda coluna (segunda dimensão). A segunda coluna continua a separação, levando, consequentemente, fracções da gasolina ao detector. Este ciclo vai trabalhando continuamente até a amostra injectada ser totalmente analisada.

Na *Figura 2.4(ii)* pode se observar a importância do modulador onde se compara a separação com modulador ou sem ele. Observa-se então que na falta do modulador ocorre a recominação dos analitos na segunda coluna, que foram separados na primeira coluna (*Figura 2.4(i)*). Consoante o tempo de modulação, chegam ao modulador pequenas fracções separadas na primeira coluna. Estas fracções são criofocadas no modulador e depois re-injectadas na segunda coluna, onde irá ocorrer a sua separação [41, 43, 56].

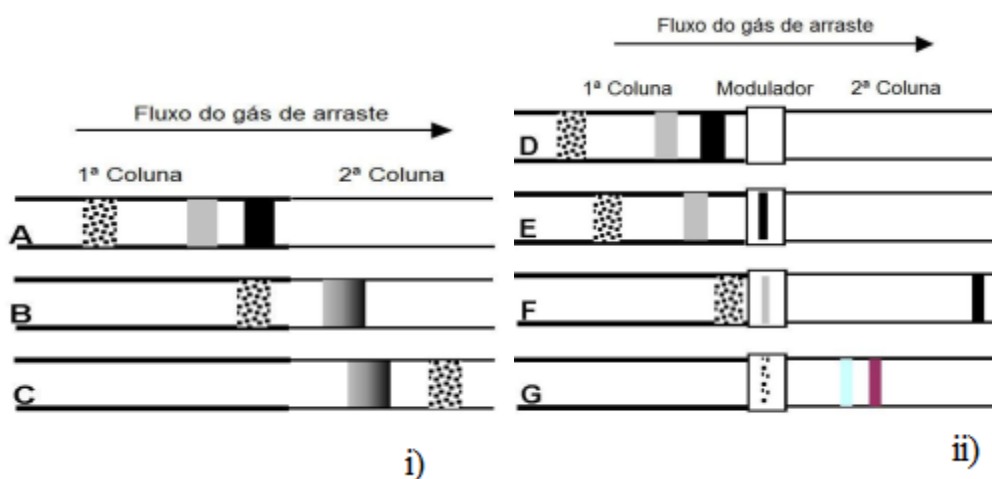


Figura 2.4 Comparação de sistemas idênticos GC×GC em que i) não apresenta interface entre as duas dimensões e ii) possui um modulador [43].

Os moduladores criogénicos como o próprio nome indica funcionam com temperaturas baixas. Estes vão baixar a temperatura para travar e focar as bandas cromatográficas e em seguida aumentar a temperatura para assim a fracção seguir para a segunda coluna. Estas temperaturas baixas são conseguidas através do uso de azoto liquido que vai fazer com que o processo tenha custos elevados. Os moduladores criogénicos são bastante utilizados para amostras com temperaturas de ebulição elevadas para assim conseguirem evitar o sobreaquecimento do equipamento [41, 43, 45, 48, 56-60].

A cromatografia bidimensional vai apresentar um cromatograma 3D, em que o eixo do X representa a separação da primeira coluna, o eixo do Y a separação da segunda coluna e o eixo do Z a intensidade de cada pico.

O presente trabalho foi realizado num equipamento Leco Pegasus 4D GC×GC – TOFMS (Leco Corp). Este modelo é constituído por um cromatógrafo Agilent 7890A, com um modulador criogénico de duplo jacto e um forno secundário. O detector utilizado foi espectrómetro de massa por tempo de voo (TOF-MS). Para a primeira coluna ou seja a primeira dimensão foi usada a coluna 24133-U Petrocol DH 50.2 (polidimetilsiloxano, 50m × 0,2mm I.D., 0,5µm espessura do filme, Sigma-Aldrich) e para a segunda dimensão a 25025-U SUPELCOWAX 10 (polietilenoglicol, 1.2m × 0,1mm I.D., 0,1µm espessura do filme, Sigma-Aldrich)[61] .

Cada amostra foi analisada em triplicado. Foi injectado 1,5 µl de cada amostra em modo split (1:200). Foi utilizado um caudal constante de hélio a 1,3mL/min como gás de arraste. O forno principal de 40°C durante 3 minutos, seguido de um aumento de 4°C/min até 165°C, sendo mantida esta temperatura durante 3 minutos. Para o forno secundário, a temperatura inicial foi de 45°C, que se manteve durante 3 minutos, aumentando depois em 4°C/min até 245°C, que foi mantida durante 3min. O ciclo de modulação foi de 4s (0,6s de pulso de aquecimento) e o modulador foi mantido 20°C acima da temperatura do forno principal [9, 33, 62-64]. O TOF MS foi operado a 100 Hz. Os espectros de massa foram obtidos por ionização a partir de impacto electrónico, com uma energia da fonte iónica de 70eV na gama de m/z 35 a 550 e uma voltagem de 1704 V.

O processamento TIC (*total ion current*) foi realizado pelo software ChromaTOF (Leco Corp., St Joseph, MI, EUA) com um sinal/ruído de 100. A partir do diagrama de contornos foi possível verificar a qualidade da separação (*Figura 3.10*).

No final do processamento, obtêm-se uma tabela com várias áreas e vários parâmetros para avaliar a performance da identificação do nome de cada pico a partir da base de dados Wiley 275 e Mainlib. Estes dados foram revistos manualmente devido à identificação não ser a mais correcta. Para isso, teve-se em conta os tempos de retenção da primeira coluna e da segunda coluna, t_r e t_{tr} , as propriedades físicas moleculares e a série de n -alcanos que também foi injectado no GCxGC TOF MS com o mesmo programa que as amostras. Para análise, foi inicialmente qualificada uma amostra através dos espectros de massa e pelo número de Kovats [65-68] que foi calculado através da série de n -alcanos (C8-C20). Em seguida foram agrupados todos os dados com tempos de retenção iguais tanto da primeira como da segunda coluna.

A classificação por famílias foi bastante difícil devido ao elevado número de isómeros com vários tipos de estruturas moleculares.

Adicionalmente foram identificados siloxanos, moléculas provenientes da degradação das próprias colunas. Estes foram imediatamente identificados e eliminados.

Após a identificação, o teor das diferentes famílias foi estimado com base nos valores da área das moléculas individuais.

2.3.2 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia é o estudo da interacção da radiação electromagnética com a matéria. A ressonância magnética nuclear (RMN) consiste em submeter uma substância a um campo magnético forte aliado a um sinal de rádio frequência (RF). Este método é baseado neste ensaio para medir concentrações de aromáticos, naftenos e alifáticos em amostras de gasolina. Por estar o método fundamentado na composição molecular, ele pode ser aplicado a qualquer tipo de gasolina. Este método, segundo Sarpal, é indicado para laboratórios que realizam uma grande quantidade de ensaios, pois o tempo de análise é curto, quando comparado com a análise cromatográfica [69-74].

O espectrómetro usado foi um BRUKER AVANCE 300 (*Figura 2.5*) usando uma “probe broadband” de 5 mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal do tetrametilsilano (TMS) 0,00 utilizado como referência interna. O eluente da gasolina foi o clorofórmio CDCl_3 . O RMN foi elaborado para carbono treze (^{13}C) e para protão (^1H), no primeiro só transmite a informação de quais são as ligações a grupos funcionais e o segundo podemos calcular percentagens molares para comparar com os valores da cromatografia.

A análise do espectro de carbono treze foi feita com a ajuda da tabela posta em *Anexo D*. Os espectros para carbono treze bem como para o protão estão apresentados no *Anexo C*.



Figura 2.5 Imagem do espectrómetro de ressonância magnética nuclear utilizado.

Os espectros foram analisados através do software Mestre-C e MestreNova [75, 76] para calcular os integrais absolutos das áreas apresentadas na *Tabela 2.2*. Estes integrais foram utilizados para calcular a percentagem molar de aromáticos e naftenos através das fórmulas

apresentadas no artigo [69, 72]. Na *Figura 2.6* estão representadas as áreas normalizadas para o cálculo do RMN mas os valores utilizados são os integrais absolutos dessas áreas (*Tabela E.1*).

Tabela 2.2 Áreas de integração nos espectros de RMN

	Inicial (ppm)	Final (ppm)
A	6,50	8,00
U	4,50	6,20
O	3,30	3,70
B	2,45	3,00
C	2,05	2,45
E	1,50	2,05
G	1,05	1,50
H	0,50	1,05
T	0,00	8,00
F	T-(A+U+O+B+C+E+G+H)	

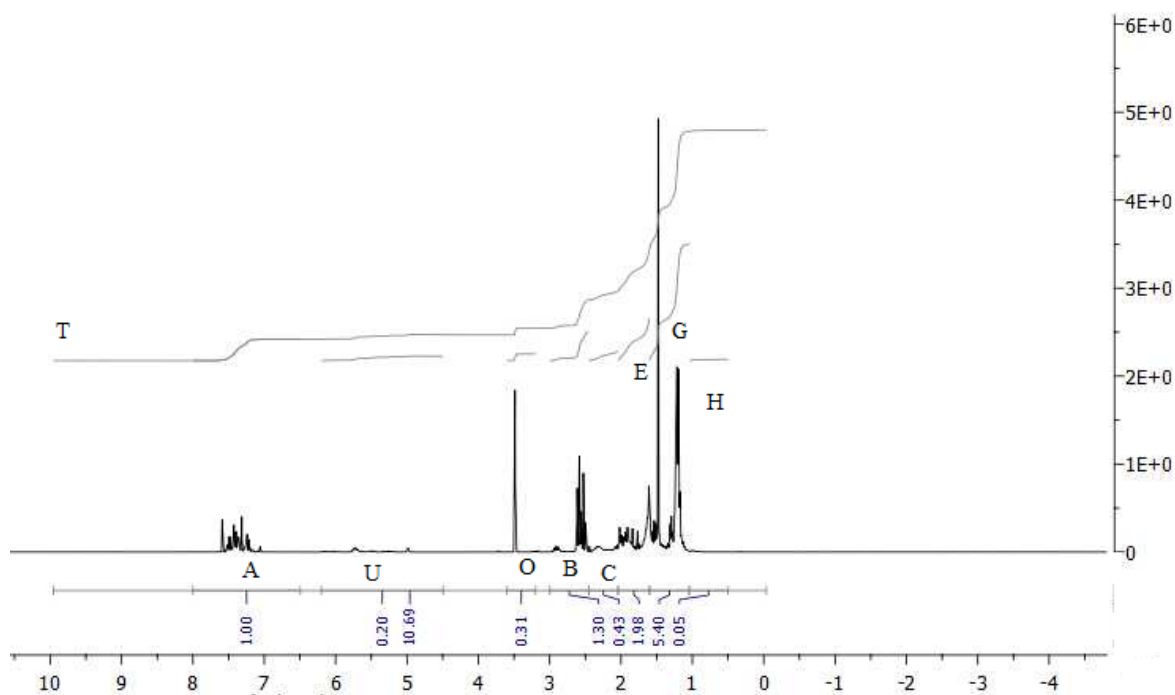


Figura 2.6 Espectro de RMN com áreas normalizadas da amostra B1-95.

3 Análise e Discussão dos Resultados Experimentais

3.1 Massa Volúmica

A partir da experiência realizada, verifica-se que todas as amostras estão dentro das especificações exigidas pelo decreto-lei n.º 142/2010. Este decreto-lei define os limites superiores e inferiores para a densidade a 15°C para veículos ligeiros de passageiros e comerciais (*Figura 3.1 e 3.2*) [62-64, 77].

Os dois valores mais altos, mas ainda dentro dos limites, pertencem à classe de gasolinas de 98 octanas, N6-98 e N7-98, sendo os que, apresentam maior conteúdo energético por volume.

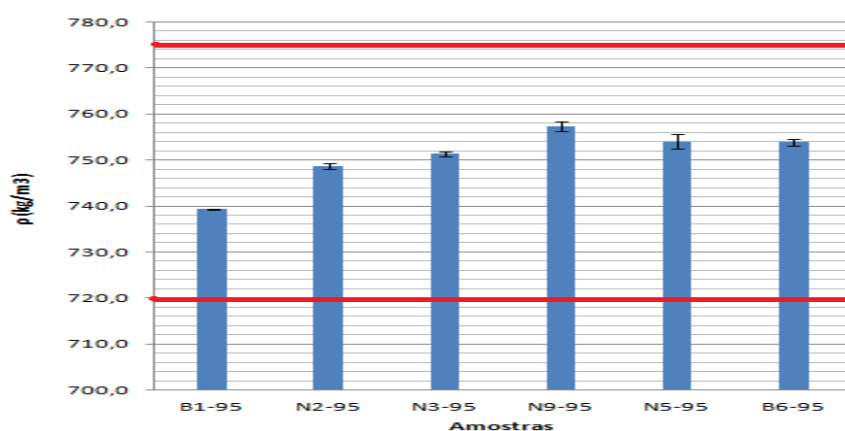


Figura 3.1 Valor de massa volúmica a 15°C para gasolinas de 95 octanas [77].

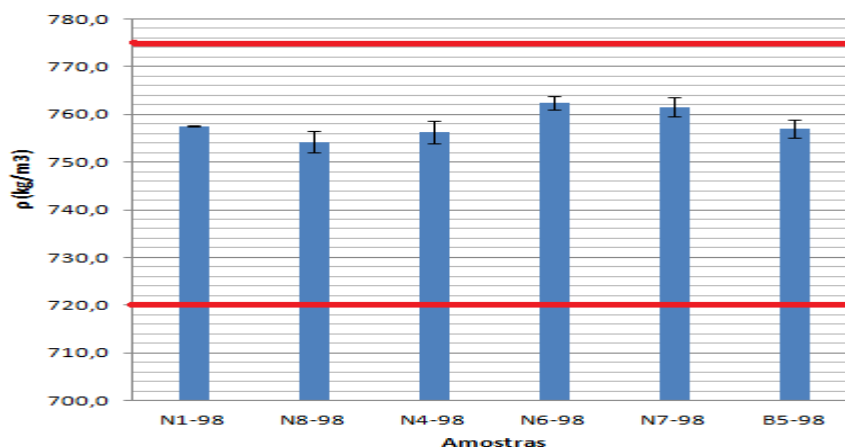


Figura 3.2 Valor de massa volúmica a 15°C para gasolinas de 98 octanas [77].

3.2 Viscosidade

A viscosidade na gasolina não é uma propriedade em que a norma ISO se imponha, mas visto que foi calculada e que vai ser um factor muito importante no desgaste mecânico do carro, vou apresentá-las. Na *Figura 3.3* nota-se que a amostra de 98 octanas vai ter uma viscosidade cinemática inferior às gasolinas de 95 octanas. A amostra B1-95 tem uma viscosidade cinemática muito abaixo das outras.

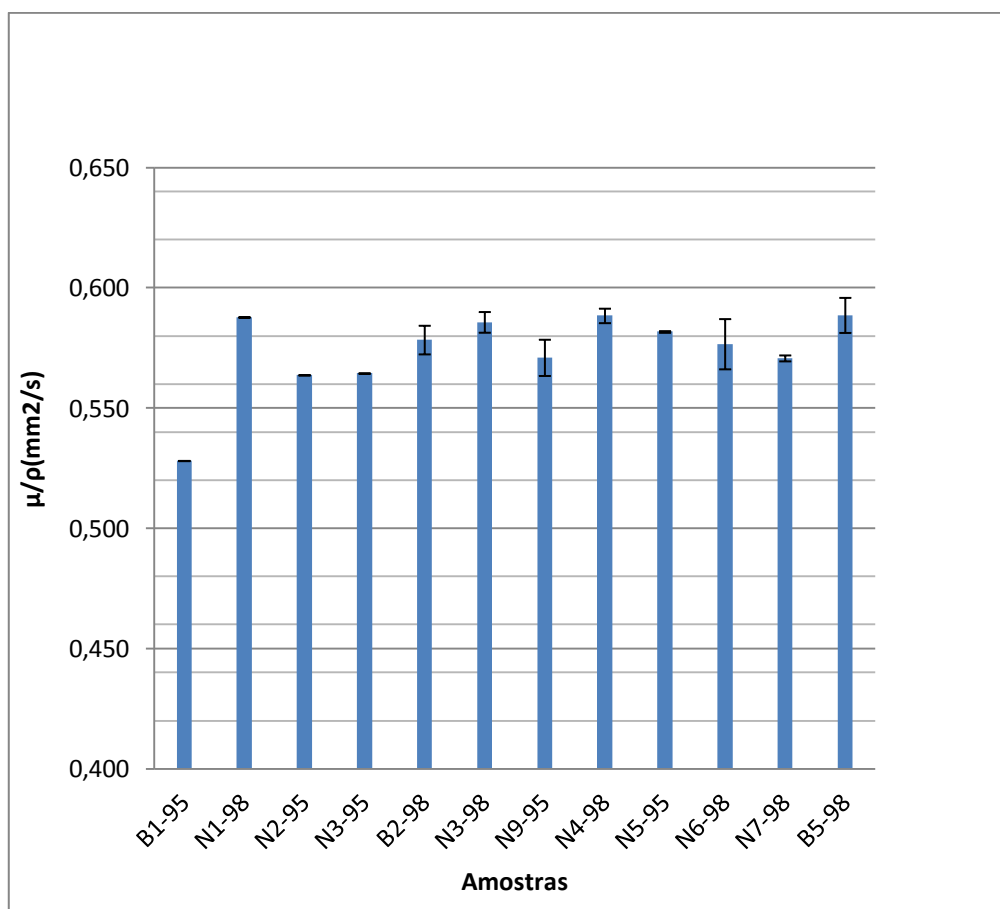


Figura 3.3 Valores de viscosidade cinemática a 40°C

3.3 Destilação

A destilação foi feita para ver se as amostras cumpriam os requisitos mínimos e máximos impostos por lei. Na *Tabela 1.3* estão os limites impostos para a destilação o que para 70°C, 100°C e 150°C as amostras tanto de 95 octanas como de 98 octanas cumprem. Para melhor visualização consultar *Anexo A*.

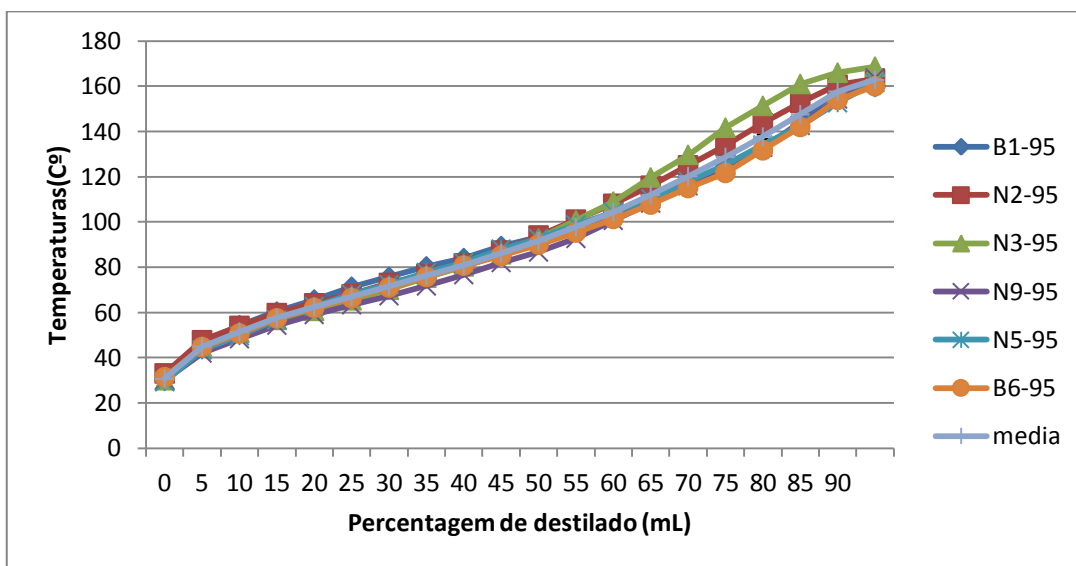


Figura 3.4 Valor de temperatura em função de quantidade de destilado para gasolinas de 95 octanas.

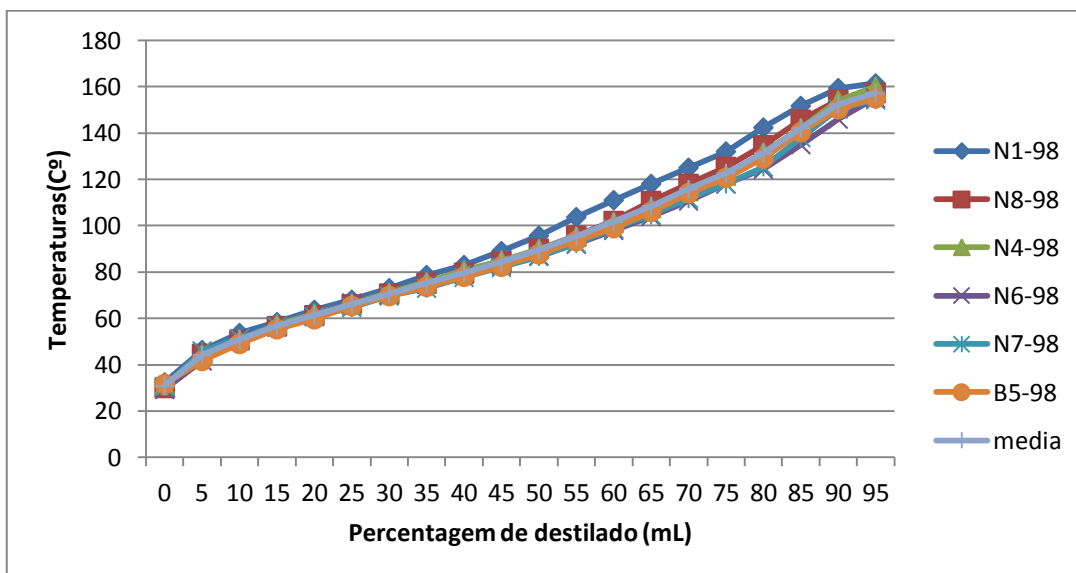


Figura 3.5 Valor de temperatura em função de quantidade de destilado para gasolinas de 98 octanas.

O resíduo após a destilação é representado na *Figura 3.6 e 3.7*. Da *Figura 3.6* nota-se que as marcas brancas não se distinguem das marcas normais. A gasolina N2-95 é a que tem maior resíduo e a gasolina N9-95 a que tem menos para as gasolinas de 95 octanas. Nas gasolinas de 98 octanas o mesmo repete-se, ou seja, as gasolinas de marca branca não se distinguem das marcas normais. Pela Norma Europeia qualquer gasolina destilada não pode ter um resíduo superior a dois por cento o que no caso da gasolina N8-98 ultrapassa, mas que com a margem de erro pode estar entre nesse valor.

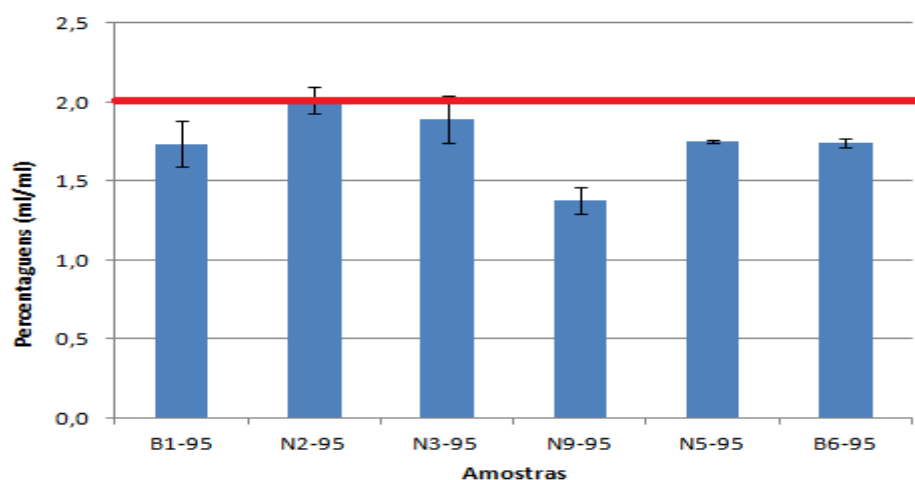


Figura 3.6 Valor de resíduo por amostra em percentagens volúmicas para gasolinas de 95 octanas após destilação [77].

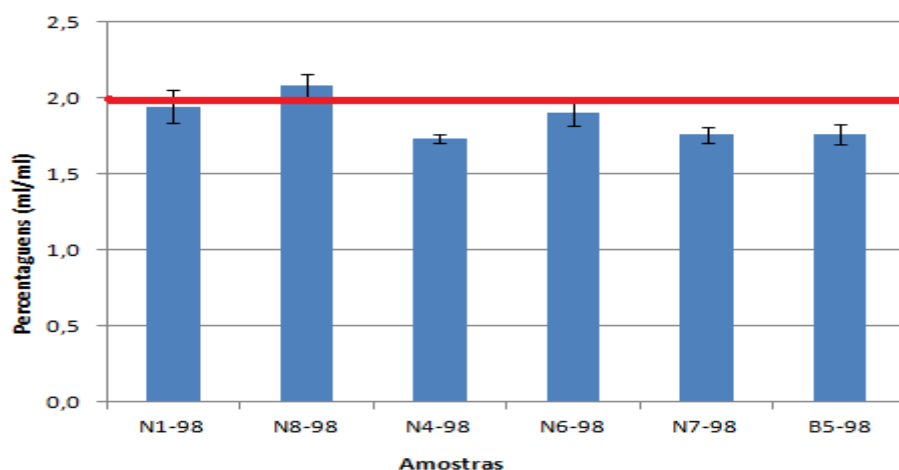


Figura 3.7 Valor de resíduo por amostra em percentagens volúmicas para gasolinas de 98 octanas após destilação [77].

Nas *Figuras 3.8 e 3.9* pode-se verificar que tanto para as gasolinas de 95 octanas como para as gasolinas de 98 octanas não ultrapassam o limite de 210°C impostos na legislação. Não se

consegue distinguir diferenças entre as gasolinas de marcas brancas e as de marca normal, devido a elas estarem intercaladas, pode-se verificar também que as amostras N1-97 e N3-95 são as que atingem maior temperatura na sua destilação.

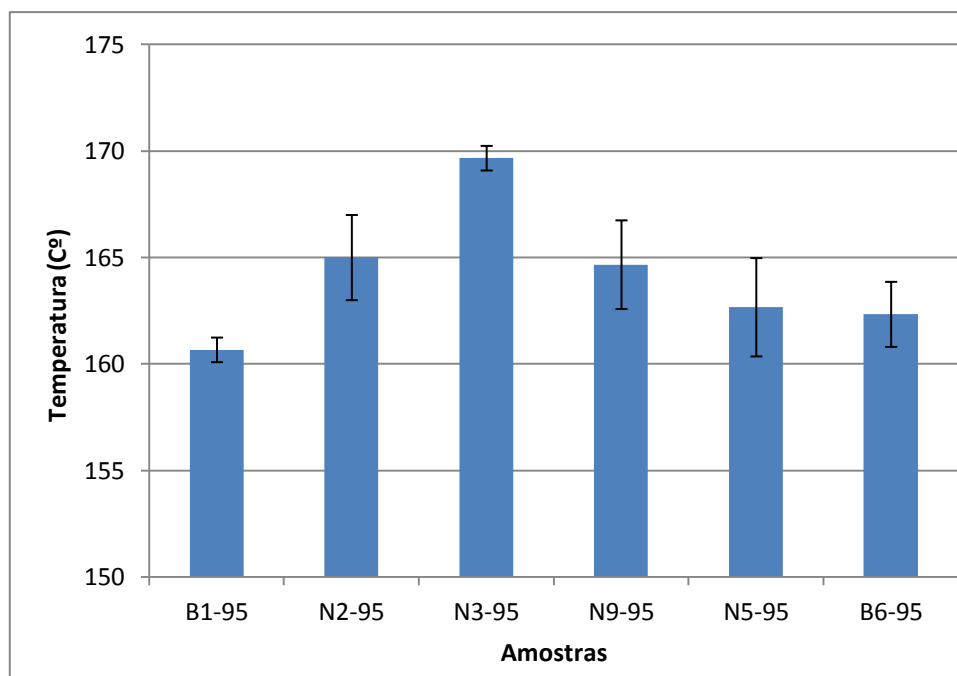


Figura 3.8 Temperatura máxima de destilação para gasolinas de 95 octanas.

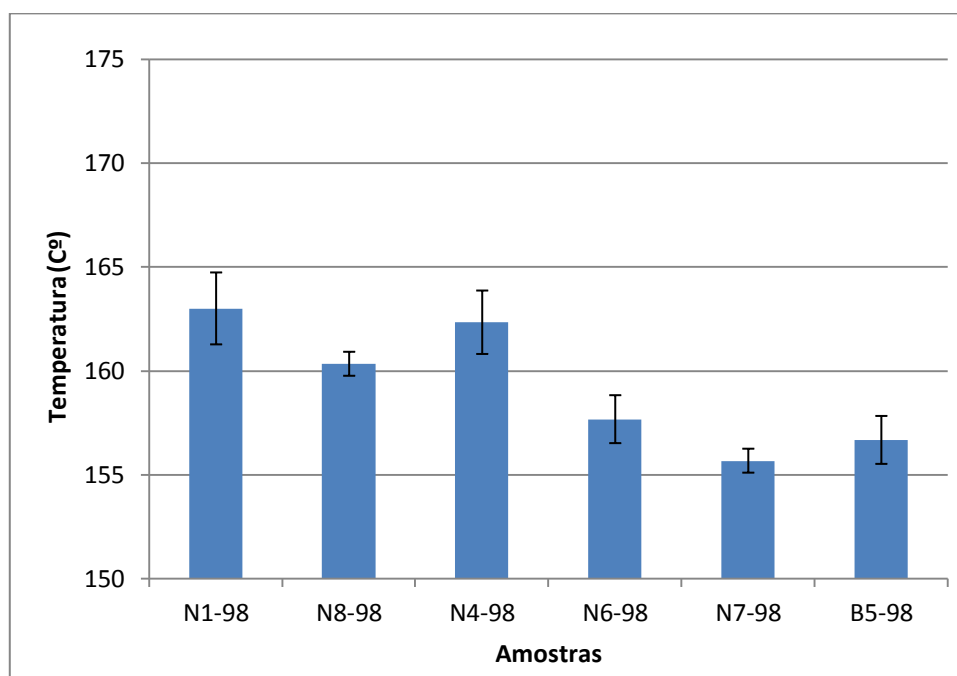


Figura 3.9 Temperatura máxima de destilação para gasolinas de 98 octanas.

3.4 Análise GC×GC/TOF MS

Na *Figura 3.10* observa-se como exemplo um cromatograma GC×GC-TOFMS representado em 2D e na *Figura 3.11* observa-se um cromatograma GC×GC-TOFMS representado em 3D onde estão representados os várias áreas, de notar também a separação das famílias de hidrocarbonetos apesar de não ser tão explícito como para outras amostras com mais números de carbonos. Verifica-se então que a separação foi bem sucedida tendo sido possível observar a separação de mais de 500 picos por cada ensaio realizado.

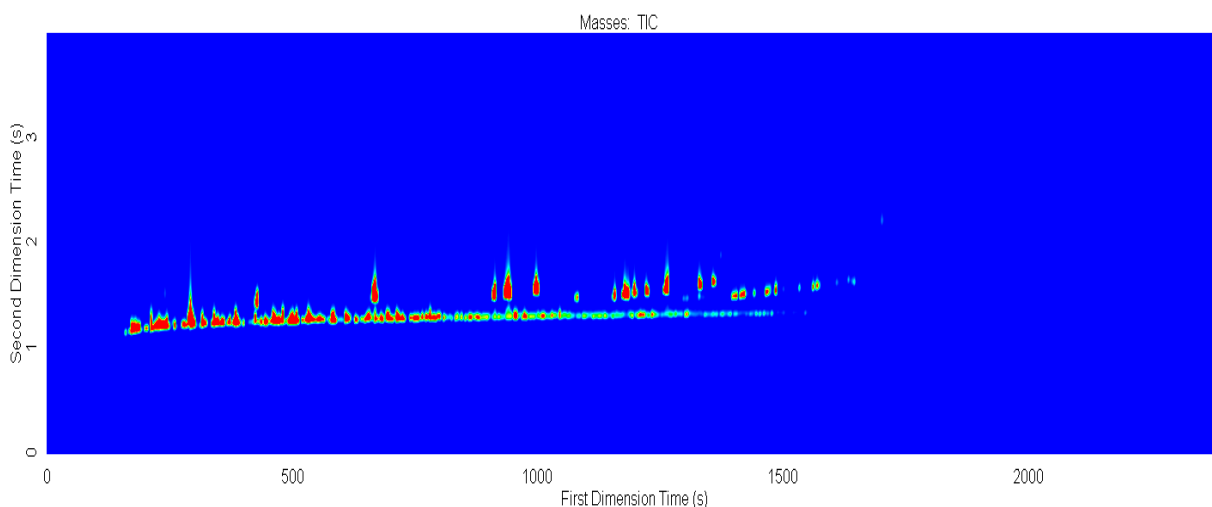


Figura 3.10 Diagrama de contornos de GC×GC-TOFMS obtido para a amostra B1-95 para o primeiro ensaio.

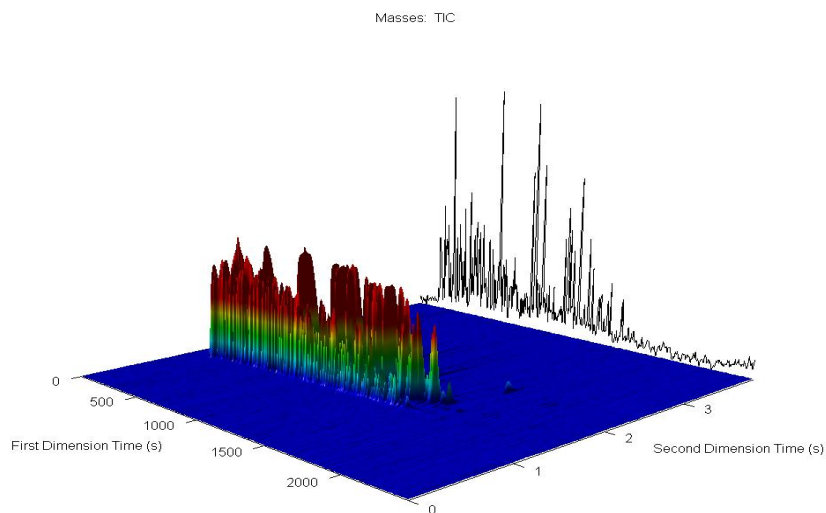


Figura 3.11 Cromatograma GC×GC-TOFMS obtido para a amostra B1-95, para o primeiro ensaio
Representação em 3D.

3.4.1 Famílias de Hidrocarbonetos em percentagem molar

Nos resultados apresentados da *Figura 3.12* até à *Figura 3.19* é possível observar que os grupos predominantes em todas as amostras de gasolina são as parafinas e os aromáticos. O restante da composição das amostras está dividido entre olefinas e naftenos. Em todas as famílias nota-se que existe alguma variação (7 por cento) entre as várias amostras mas não se consegue distinguir a diferença entre as marcas brancas e as marcas normais, só se consegue ver que existe uma variação de 5 a 8 por cento entre as amostras e a sua média.

Nas *Figuras 3.18 e 3.19* podemos reparar que todas as amostras tanto para as gasolinas de 98 octanas como para as de 95 octanas encontram-se muito perto da média com uma diferença máxima de cinco por cento em relação a mesma.

Nas *Figuras 3.12 e 3.13* estão representados os valores em percentagens molares de compostos aromáticos para as amostras de gasolinas. Nestas duas figuras podemos verificar que tanto para as gasolinas de 95 octanas como para as gasolinas de 98 octanas a variação da concentração molar de compostos aromáticos não ultrapassa o valor de quatro por cento em relação a sua média.

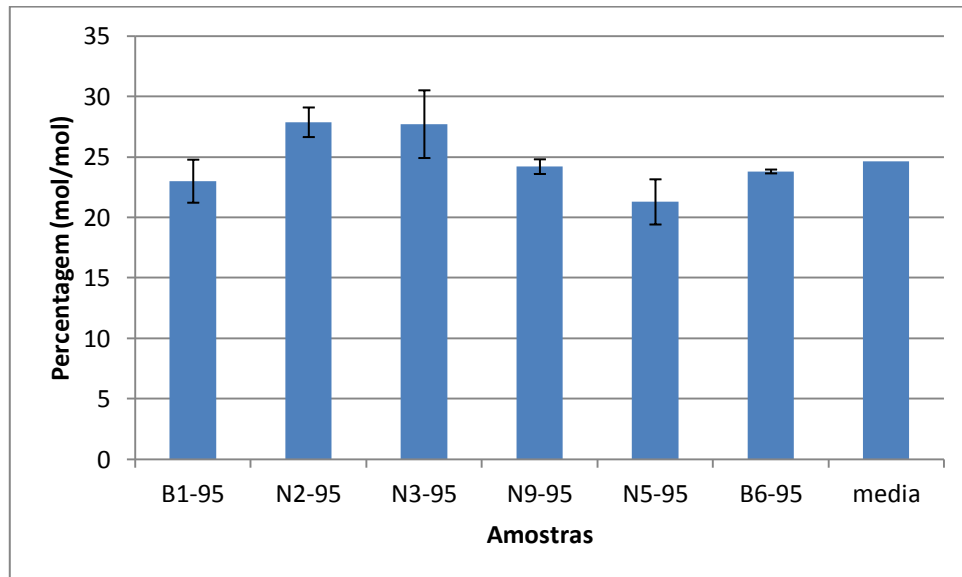


Figura 3.12 Percentagem (mol/mol) dos aromáticos existentes nas amostras de 95 octanas.

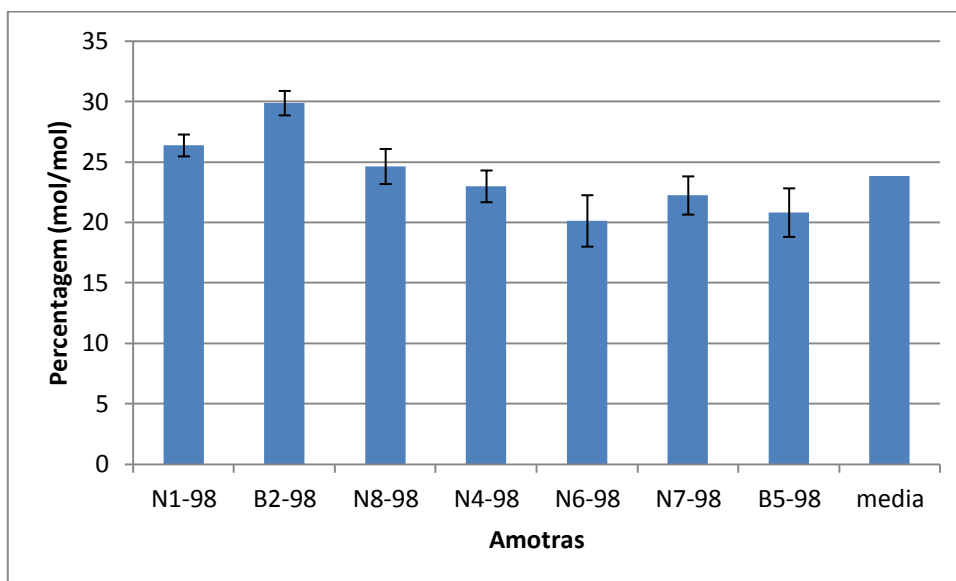


Figura 3.13 Percentagem (mol/mol) dos aromáticos existentes nas amostras de 98 octanas

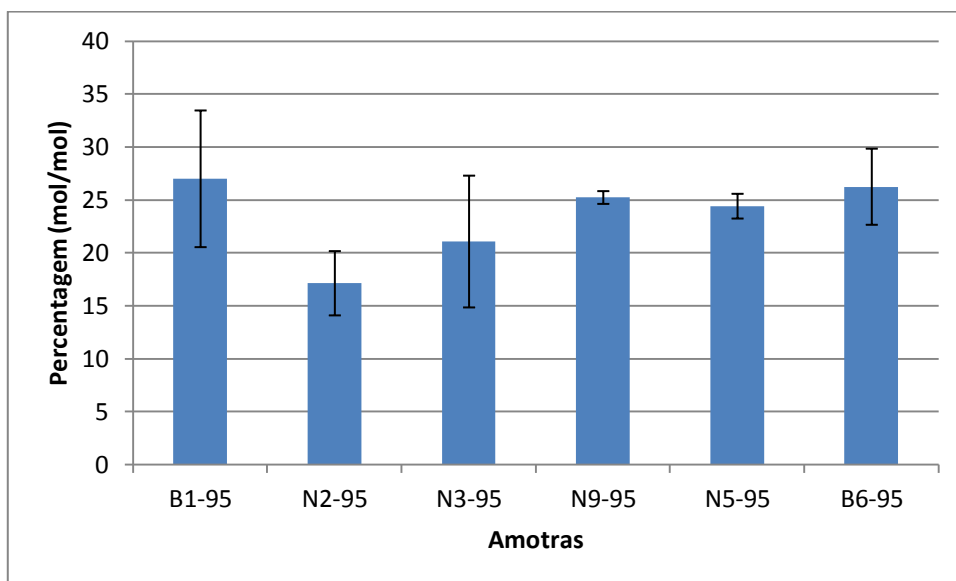


Figura 3.14 Percentagem (mol/mol) dos naftenos existentes nas amostras de 95 octanas

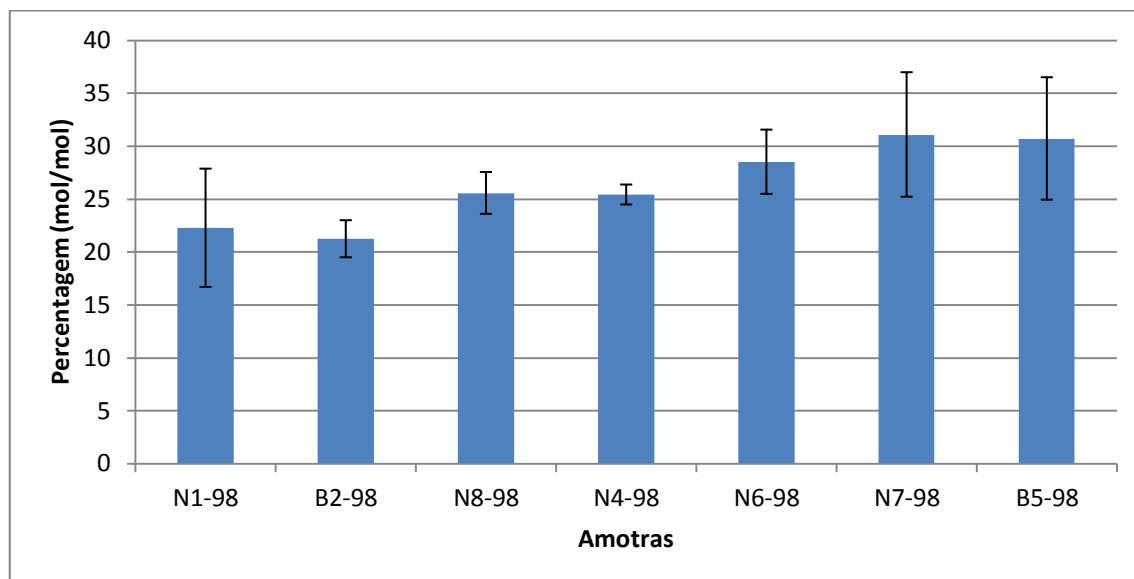


Figura 3.15 Percentagem (mol/mol) dos naftenos existentes nas amostras de 98 octanas

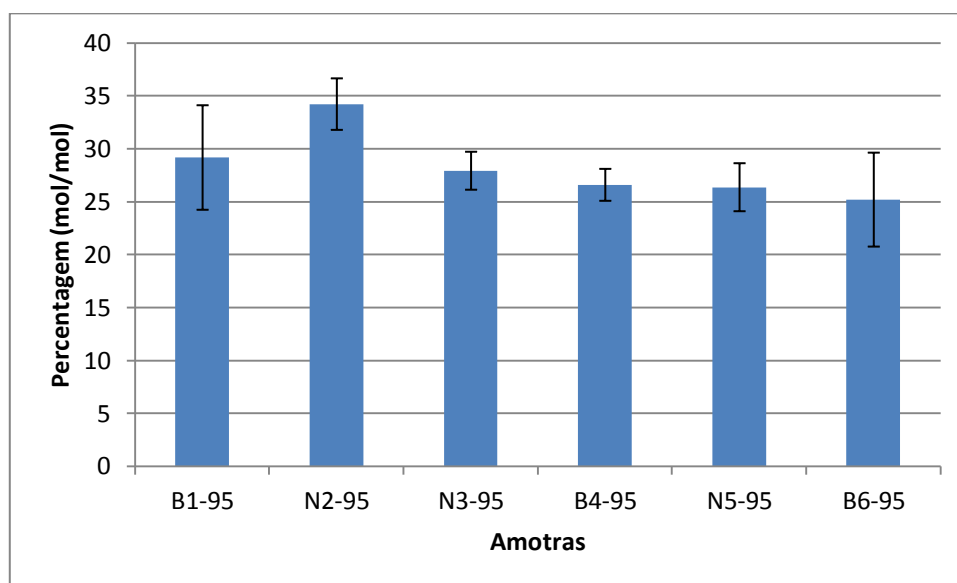


Figura 3.16 Percentagem (mol/mol) das parafinas para existentes nas amostras de 95 octanas

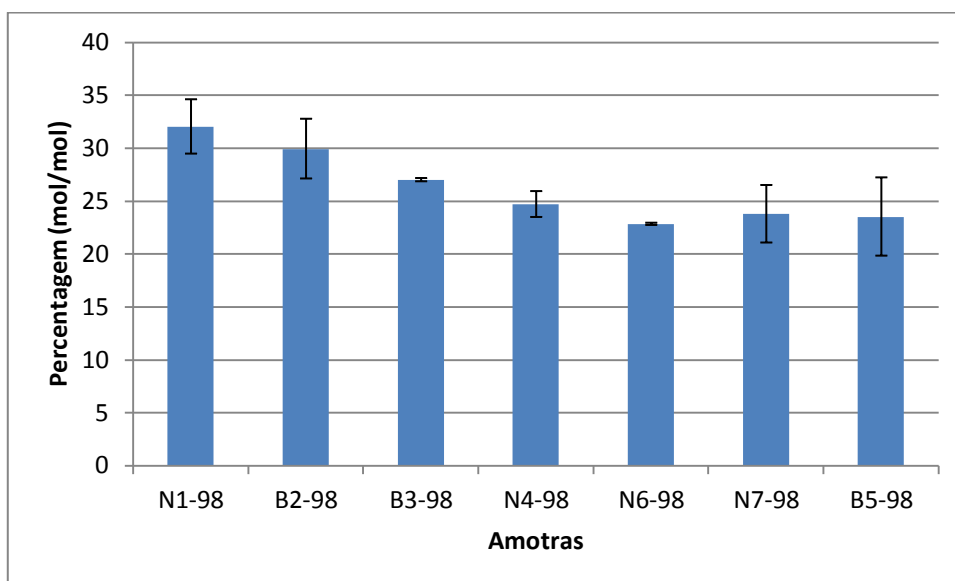


Figura 3.17 Percentagem (mol/mol) das parafinas para existentes nas amostras de 98 octanas

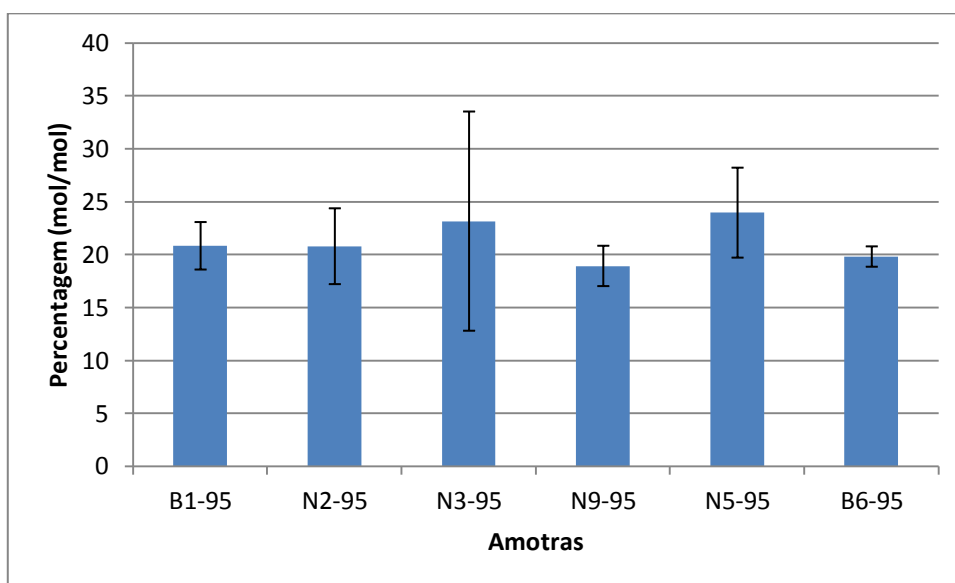


Figura 3.18 Percentagem (mol/mol) das olefinas para existentes nas amostras de 95 octanas

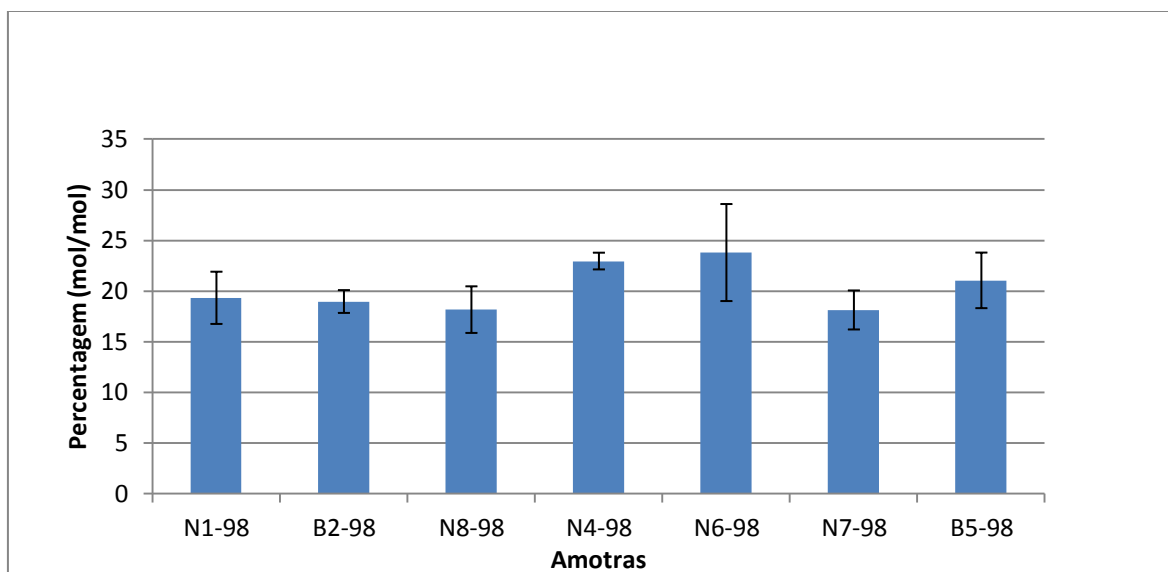


Figura 3.19 Percentagem (mol/mol) das olefinas para existentes nas amostras de 98 octanas

3.4.2 Número de Carbonos dos Hidrocarbonetos

Além do teor das diversas famílias de hidrocarbonetos, foi analisada a percentagem do número de carbonos das moléculas nas amostras com C4, C5, ..., Cn em representação de moléculas com 4, 5, ..., n carbonos, respectivamente (*Figuras 7.20- 7.25 e no Anexo B*).

Antes de analisar os gráficos era sabido, através da bibliografia, que a gasolina teria uma composição com um número de carbonos entre o C3/ C4 e o C14, devido a estes compostos serem retirados como gás combustíveis tais como o GPL na extracção, pelo facto de serem mais voláteis.

As *Figuras 3.20 até 3.24* são uma ilustração do somatório dos hidrocarbonetos por número de carbonos para algumas amostras de gasolina de 95 e de 98 octanas. Analisando a *Figura 3.25* verifica-se que a gasolina tem valores para carbonos superiores a C14. Estas quantidades mínimas detectadas para carbonos que não se encontram no intervalo de carbonos da gasolina (C4-C14) representam uma parte dos aditivos adicionados à gasolina para melhorar o seu desempenho, mas também resíduo indesejado para a gasolina. Podemos verificar que a gasolina de marca normal (N7-98) tem o valor superior em percentagem em comparação com as outras amostras. Nesta figura pode-se verificar que a gasolina vai ter a concentração máxima em C8 ou em C9 independentemente do tipo de gasolina.

Analisando as *Tabelas 3.1 e 3.2* verifica-se que as gasolinas de 98 octanas têm um valor superior em média ao das gasolinas de 95 octanas. Todas as amostras estão representadas no *Anexo B* para melhor visualização.

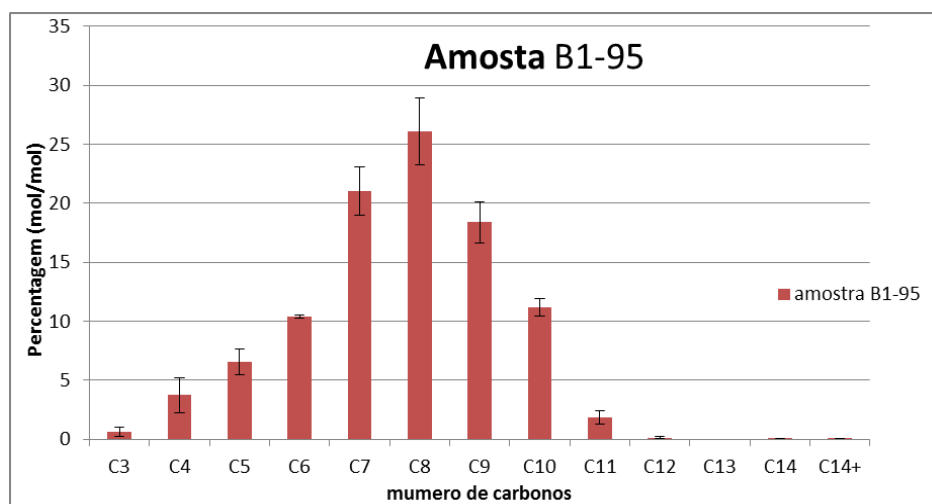


Figura 3.20 Percentagem % (mol/mol) de compostos de C3 a C21 da amostra B1-95.

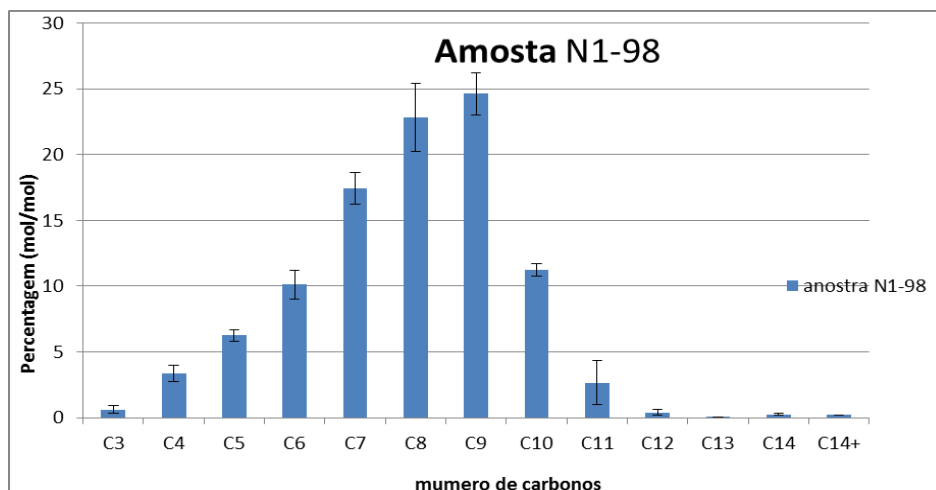


Figura 3.21 Percentagem % (mol/mol) de compostos C3 a C21 da amostra N1-98.

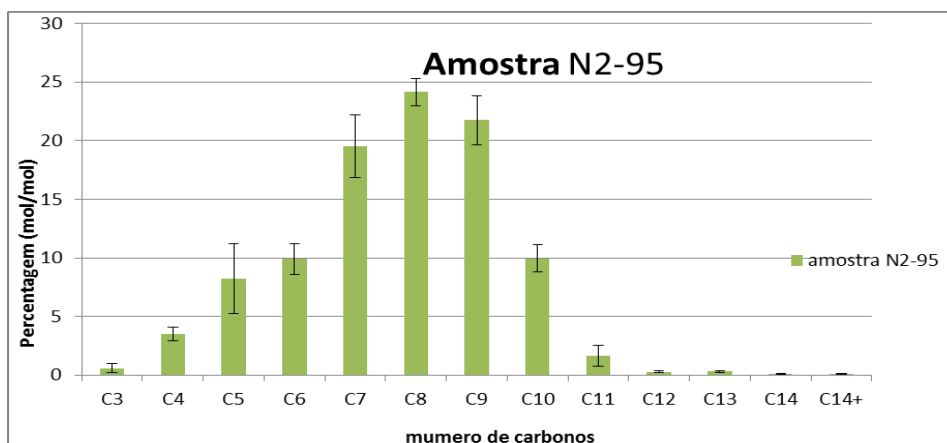


Figura 3.22 Percentagem % (mol/mol) de compostos de C3 a C21 da amostra N2-95.

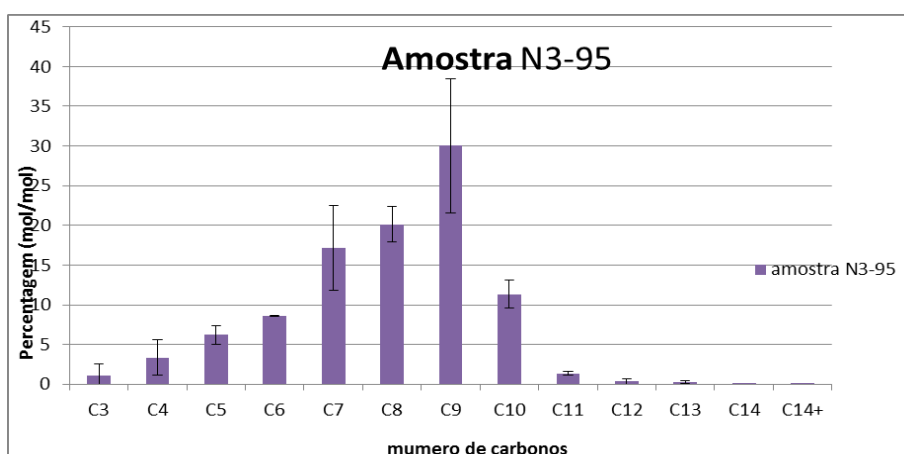


Figura 3.23 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C3 a C21 da amostra N3-95.

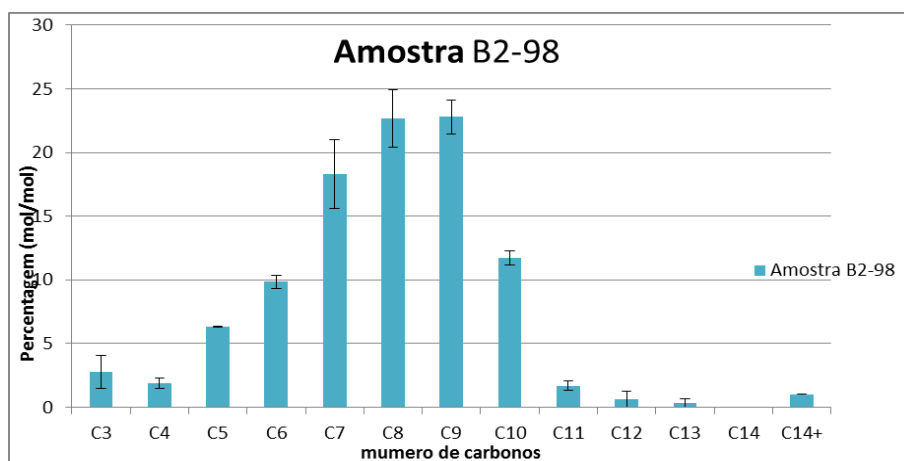


Figura 3.24 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C3 a C21 da amostra B2-98.

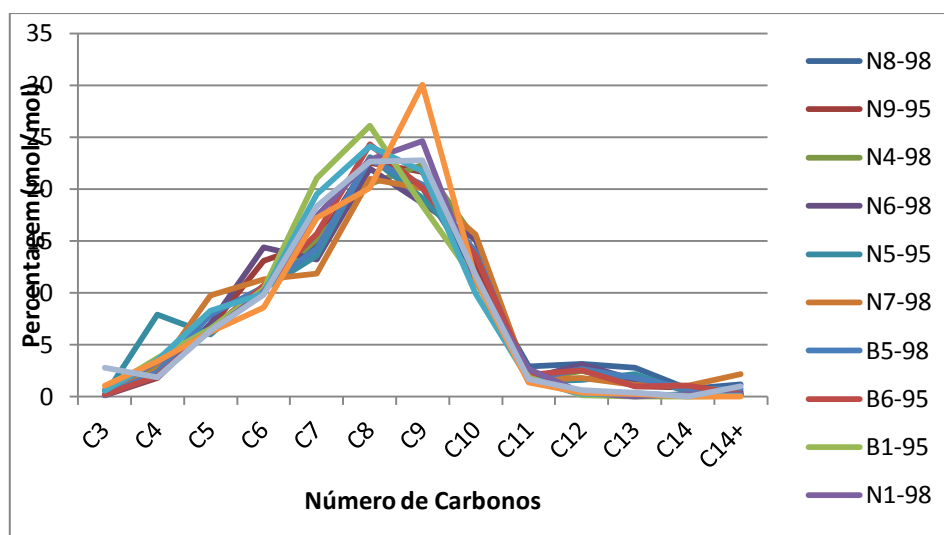


Figura 3.25 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C3 a C21 todas as amostras.

Tabela 3.1 Percentagem (mol/mol) nas gasolinas de 95 octanas para carbono superior a C14.

95 Octanas		Percentagens molares para carbonos superiores a 14 para as várias amostras.					
		N9-95	N5-95	B6-95	B1-95	N2-95	N3-95
C14+	Media	0,398	0,198	0,277	0,051	0,096	0,004

Tabela 3.2 Percentagem (mol/mol) nas gasolinas de 98 octanas para carbono superior a C14.

98 Octanas		Percentagens molares para carbonos superiores a 14 para as várias amostras.						
		N8-98	N4-98	N6-98	N7-98	B5-98	N1-98	B2-98
C14+	Media	1,185	0,270	0,484	2,150	0,724	0,211	1,024

3.4.3 Famílias de Hidrocarbonetos em percentagem volúmicas

O GC×GC – TOFMS vai apresentar uma tabela com áreas e parâmetros para identificação com compostos. Nesta tabela vai ser analisado e traduzido para percentagem molares, mas como a lei para a concentração do benzeno, olefinas e aromáticos estão em percentagens volúmicas tem que se fazer a conversão. A conversão foi realizada de acordo com a norma ISO 22854:2008 pelas fórmulas e tabelas com densidades que a própria norma impõe, só assim é que poderei comparar os dados obtidos com os valores apresentados pelo norma Europeia que controla a qualidade da gasolina bem como a sua restrição a nível de componentes poluentes que a comunidade europeia quer diminuir.

Analisando a *Figura 3.26* verifica-se que as gasolinas de 95 octanas têm em média 25 por cento de aromáticos na sua composição. Na *Figura 3.27* encontra-se uma grande oscilação para a amostra N1-98 e B2-98, a primeira com um valor muito abaixo da média e a segunda com um valor muito acima. Apesar da oscilação todos os valores, tanto das amostras de 95 octanas como das de 98 octanas, cumprem com a directiva europeia, ou seja, todos tem um valor inferior a 35 por cento em volume.

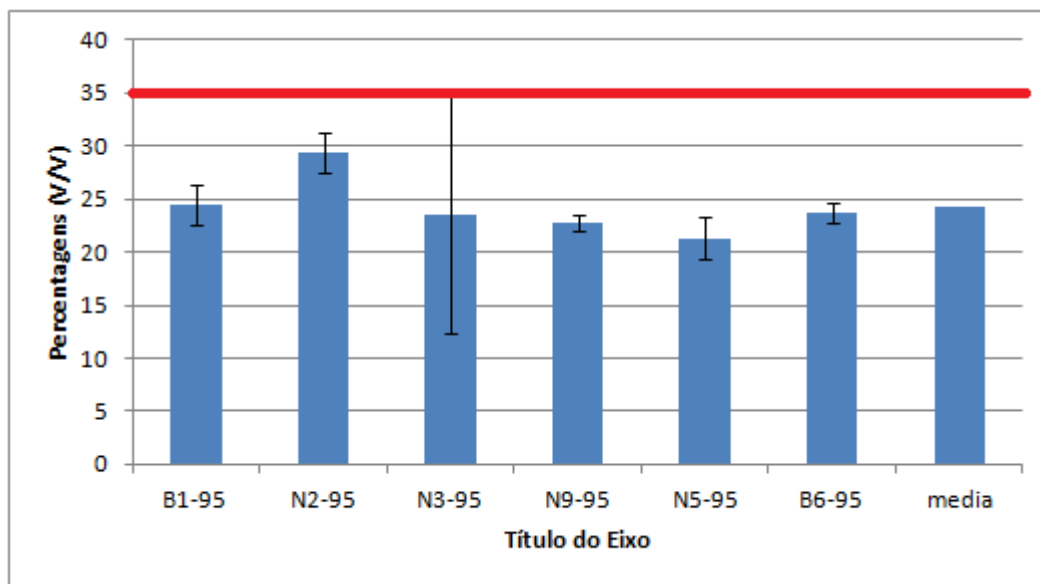


Figura 3.26 Percentagem volúmica de aromáticos para gasolinas de 95 octanas [77].

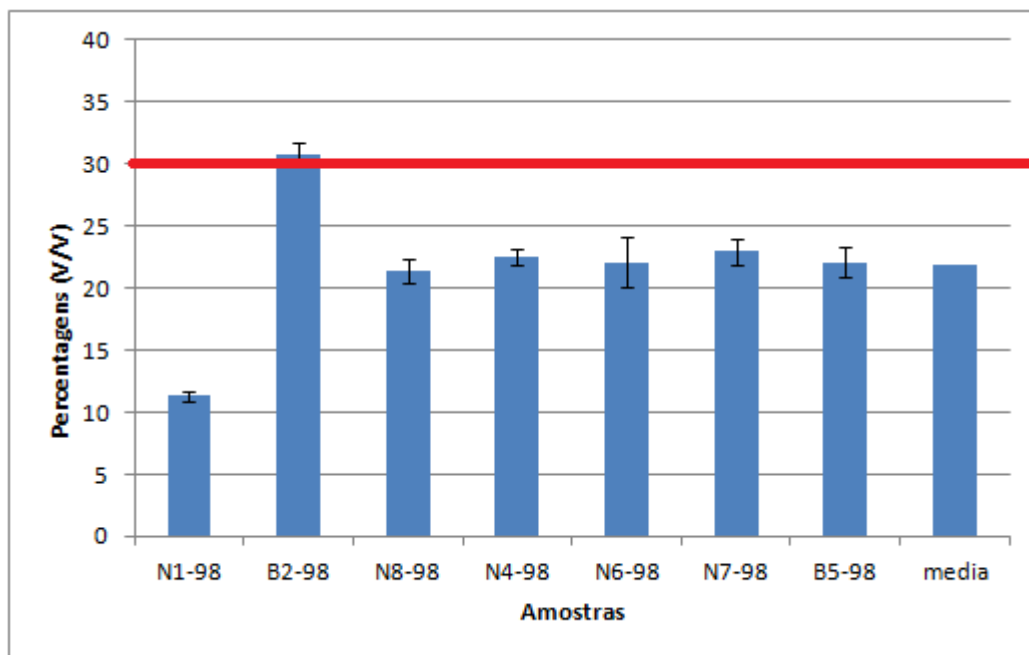


Figura 3.27 Percentagem volúmica de aromáticos para gasolinas de 98 octanas [77].

Na *Figura 3.28* podemos observar que a gasolina B1-95 e a N2-95 passam o limite de 18 por cento em volume imposto por lei, mas com a marguem de erro elas ficam dentro das especificações.

Analisando a *Figura 3.29* nota-se que todas as amostras com 98 octanas têm um valor igual ou inferior a 18 por cento em volume, o que indica que estão a cumprir as especificações.

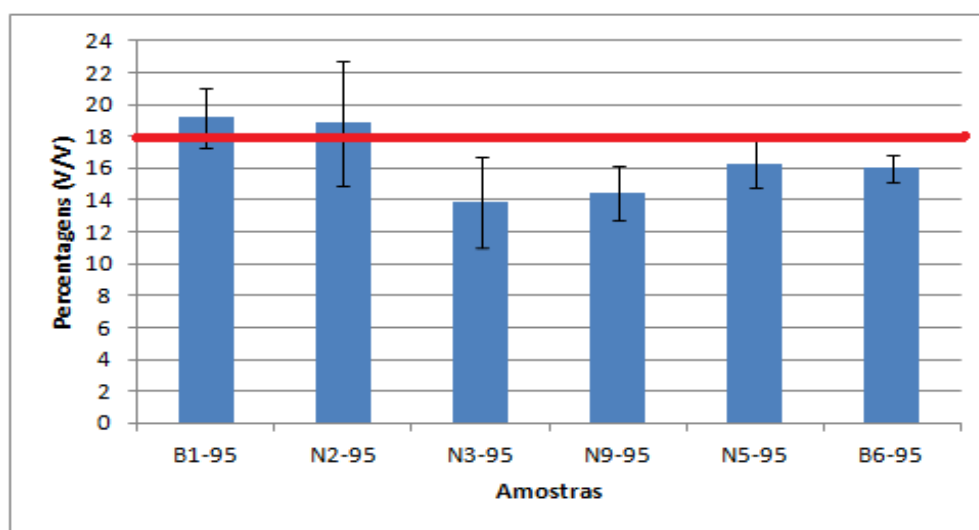


Figura 3.28 Percentagem volúmica de olefinas para gasolinas de 95 octanas [77].

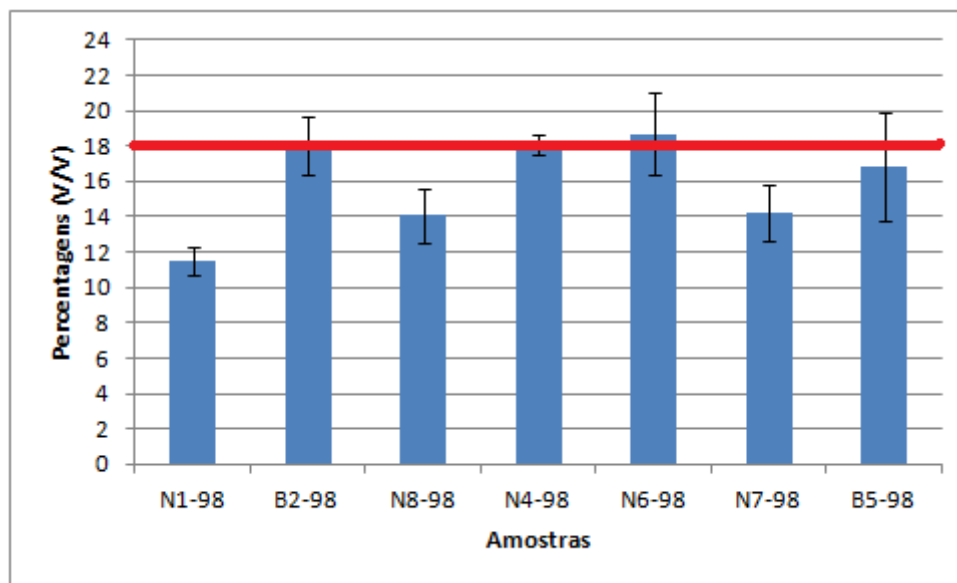


Figura 3.29 Percentagem volúmica de olefinas para gasolinas de 98 octanas [77].

3.4.4 Teor de Benzeno

Na *Figura 3.30* podemos verificar que a amostra B6-95 ultrapassa a barreira de um por cento imposto por lei e nem com a barra de erro vai conseguir ter o máximo de um por cento de volume em volume. As amostras B1-95, N2-95, N3-95 e N5-95 tendo em conta a barra de erro estão dentro do limite imposto por lei. A amostra N9-95 tem o valor mínimo das seis amostras, que cumpre claramente o valor inferior a 1 por cento.

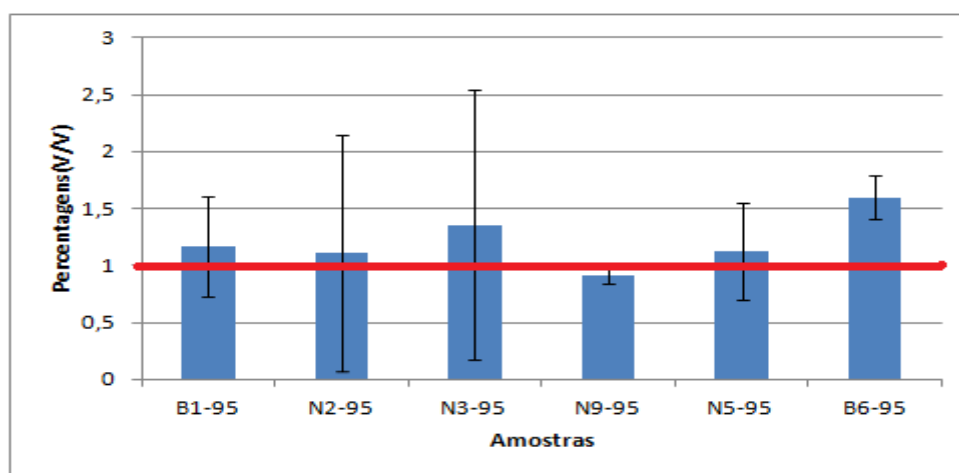


Figura 3.30 Percentagem volúmica de benzeno para gasolinas de 95 octanas [77].

Analisando a *Figura 3.31* podemos observar que todos os valores das gasolinas de 98 octanas são inferiores a um por cento em volume. Nas amostras N1-98 e B2-98 existe um erro padrão muito grande, este erro está muito perto do valor ao qual queremos que as amostras sejam inferiores.

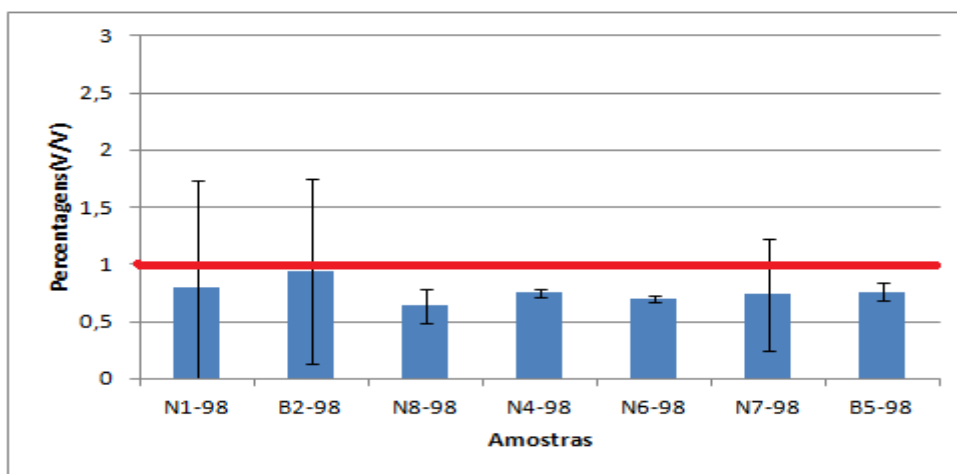


Figura 3.31 Percentagem volúmica de benzeno para gasolinas de 98 octanas [77].

3.4.5 Concentrações de MTBE

Na *Figura 3.32 e 3.33* pode-se verificar que a gasolina que tem menos percentagem molar de MTBE é a amostra N7-98 apesar de ser uma gasolina de 98 octanas e de pertencer a GALP.

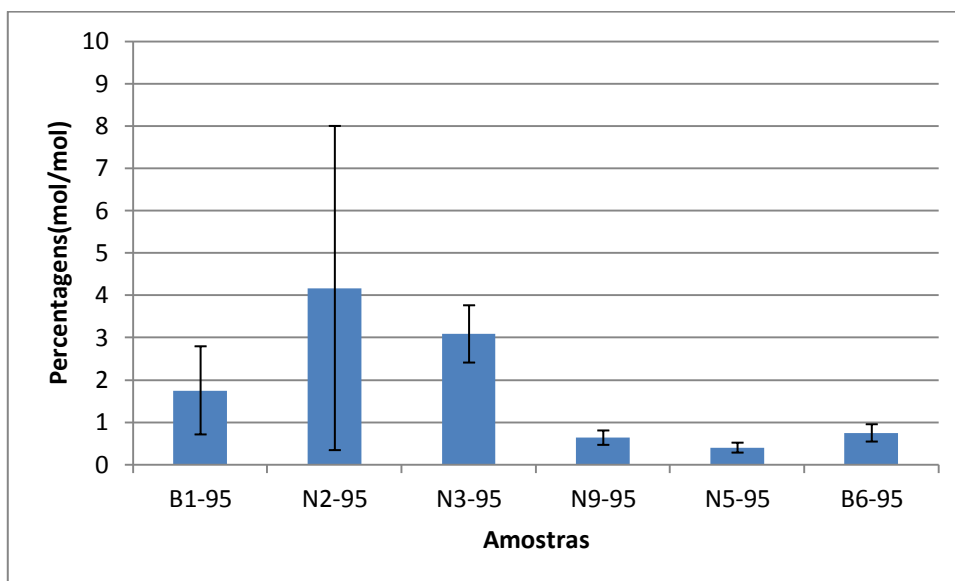


Figura 3.32 Percentagem (mol/mol) de MTBE para gasolinas de 95 octanas.

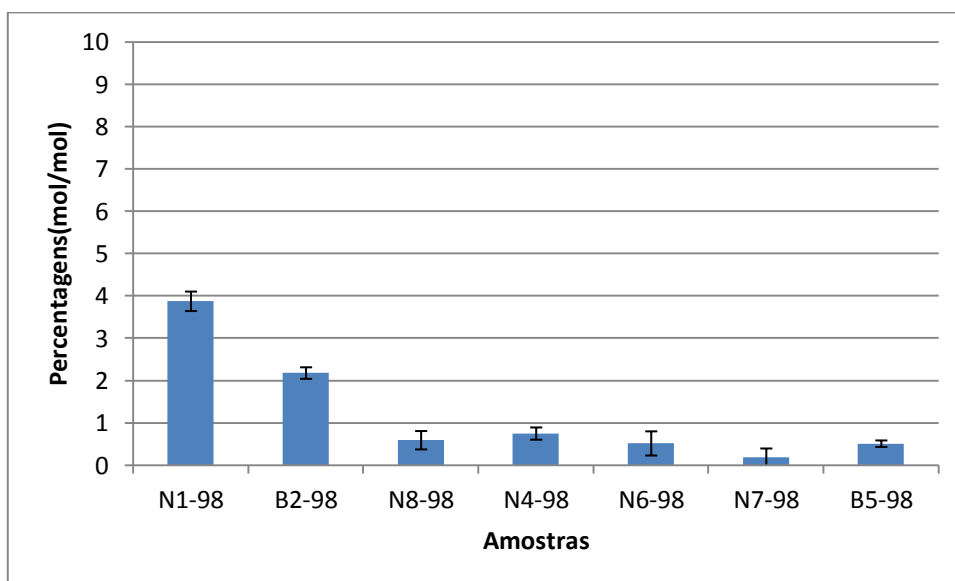


Figura 3.33 Percentagem (mol/mol) de MTBE para gasolinas de 98 octanas.

3.4.6 Concentrações de ETBE

Nas Figuras 3.34 e 3.35 pode-se verificar que a amostra N5-95 é a que tem maior concentração em ETBE, em seguida a amostra N3-95. A amostra B1-95 não apresenta concentrações de ETBE. Neste gráfico vê-se que todas as amostras de marca normal têm ETBE em quanto que existem amostras de marca branca que não se encontra (B1-95 e B2-98).

As marcas brancas vão ter uma média de concentrações de ETBE inferior as de marca normal.

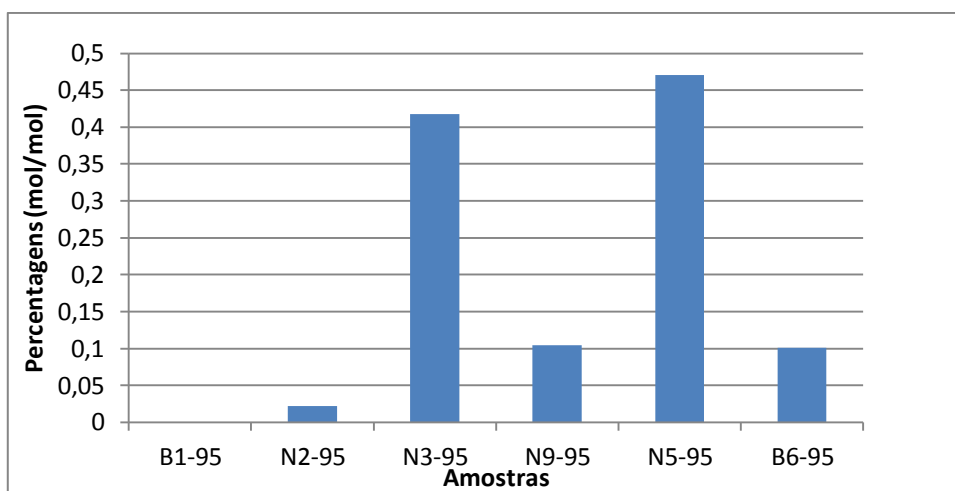


Figura 3.34 Percentagem (mol/mol) de ETBE para gasolinas de 95 octanas.

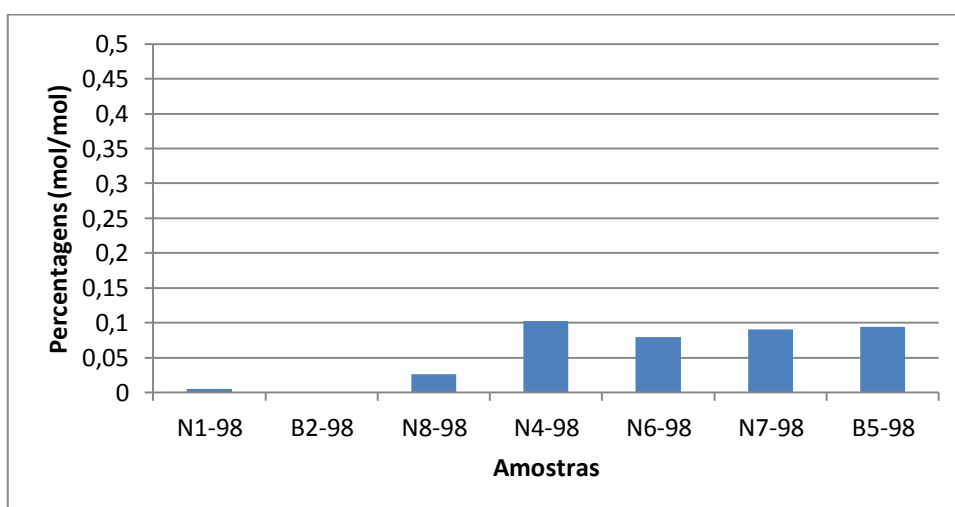


Figura 3.35 Percentagem (mol/mol) de ETBE para gasolinas de 98 octanas.

3.5 Análise RMN

O RMN foi realizado para todas as amostras em ^{13}C e ^1H para poder comparar com os valores da cromatografia bidimensional. Os resultados apresentados são resultado do RMN de ^1H que é o único que se pode quantificar a uma dimensão (*Anexo C*).

Na *Figura 3.36* podemos verificar que os naftenos nas gasolinas de 95 octanas variam entre os 16 por cento e os 26 por cento e que as amostras N2-95 e N3-95 são as que apresentam os menores valores.

Na *Figura 3.37* temos a percentagem molar dos naftenos nas gasolinas de 98 octanas, estes tem valores muito parecidos com variação inferior a dois por cento.

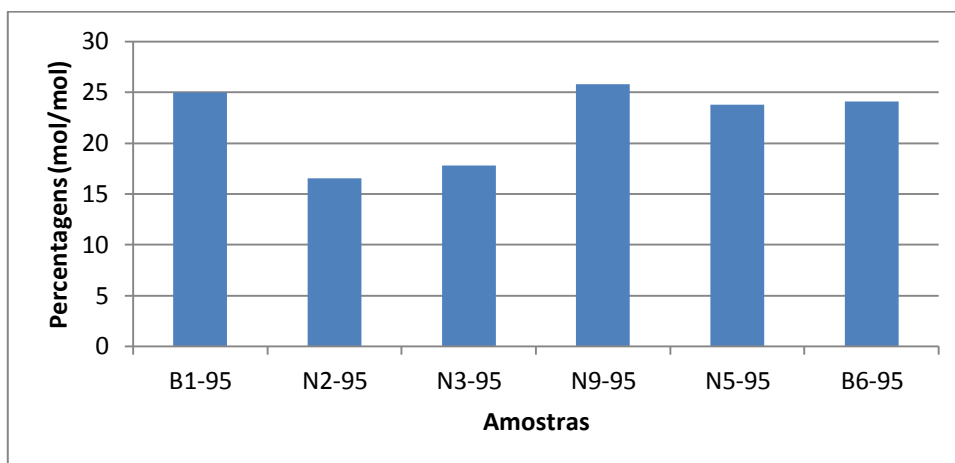


Figura 3.36 Concentrações de naftenos em gasolinas de 95 octanas

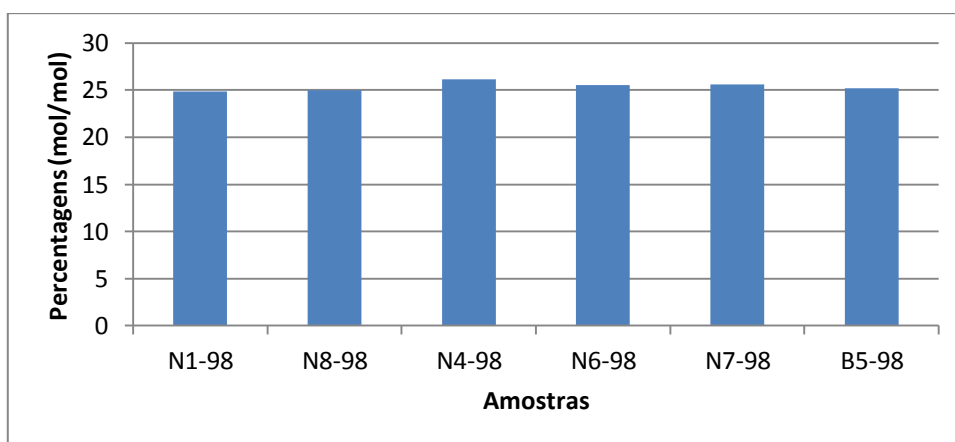


Figura 3.37 Concentrações de naftenos em gasolinas de 98 octanas

Nas Figuras 3.38 e 3.39 podemos verificar que tanto para as gasolinas de 95 octanas como para as gasolinas de 98 octanas, a concentração molar de aromáticos está compreendida entre os dezasseis e os vinte e um por cento. Podemos ver que nos dois gráficos a menor concentração prestem-se sempre a uma gasolina de marca normal.

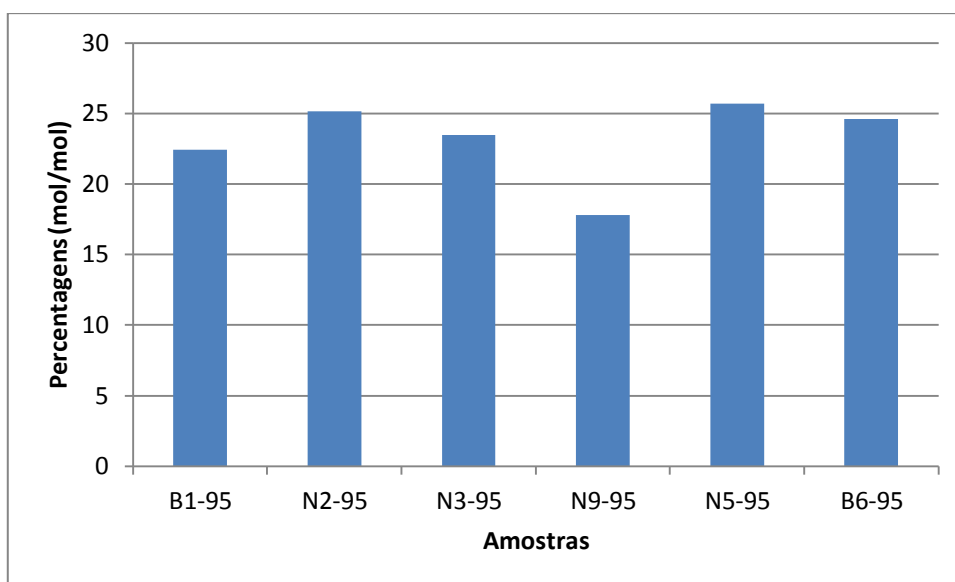


Figura 3.38 Concentrações de aromáticos em gasolinas de 95 octanas

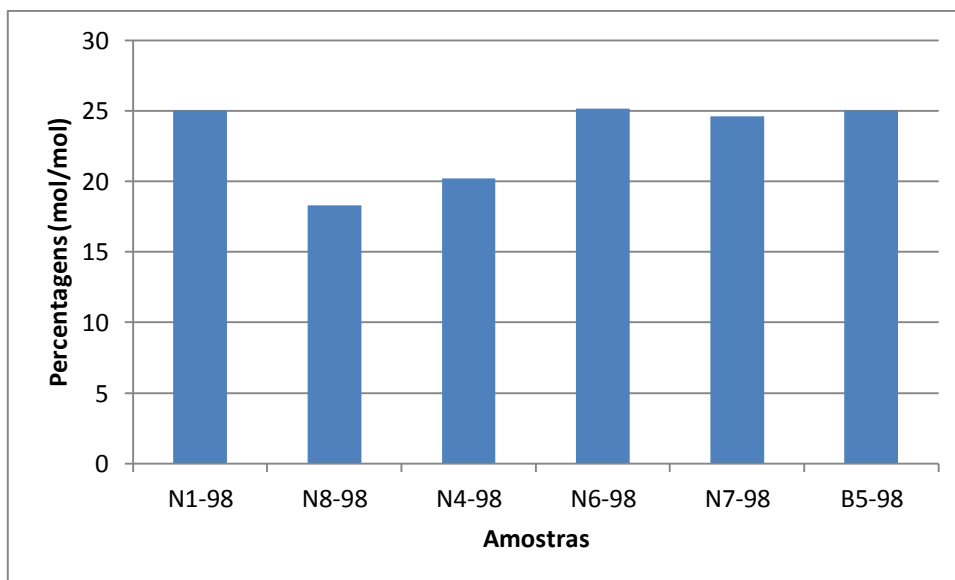


Figura 3.39 Concentrações de aromáticos em gasolinas de 98 octanas

3.6 Comparação do GCxGC-TOFMS com o RMN

Na *Figura 3.40* podemos observar que o RMN e o GCxGC-TOFMS estão com valores muito próximos, ou seja, os valores estão dentro da mesma gama se tivermos em conta a barra de erro.

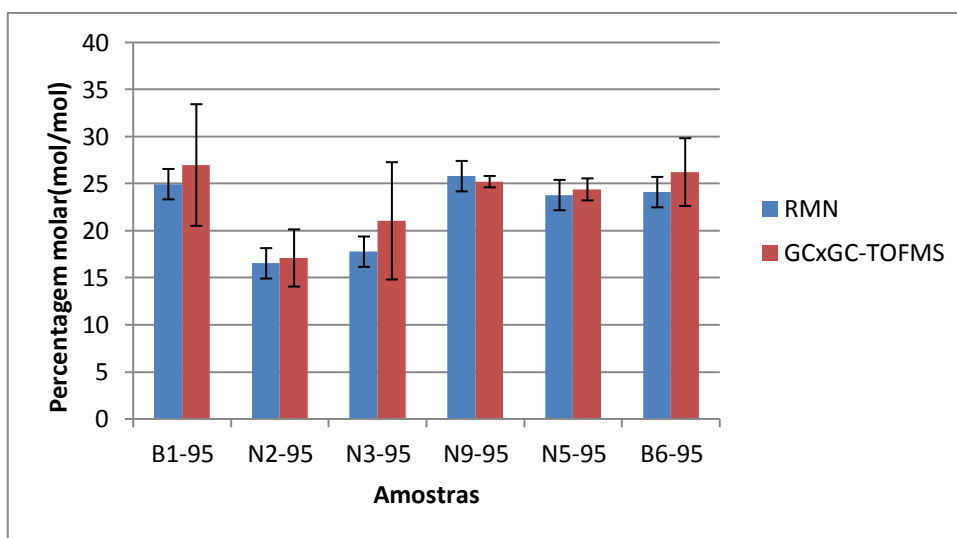


Figura 3.40 Comparação dos naftenos existentes nas gasolinas de 95 octanas

Na *Figura 3.41* os valores dos dois métodos estão próximos para as quatro primeiras amostras, em quanto que para as duas ultimas os valores já estão mais afastados com um desvio de 5 por cento.

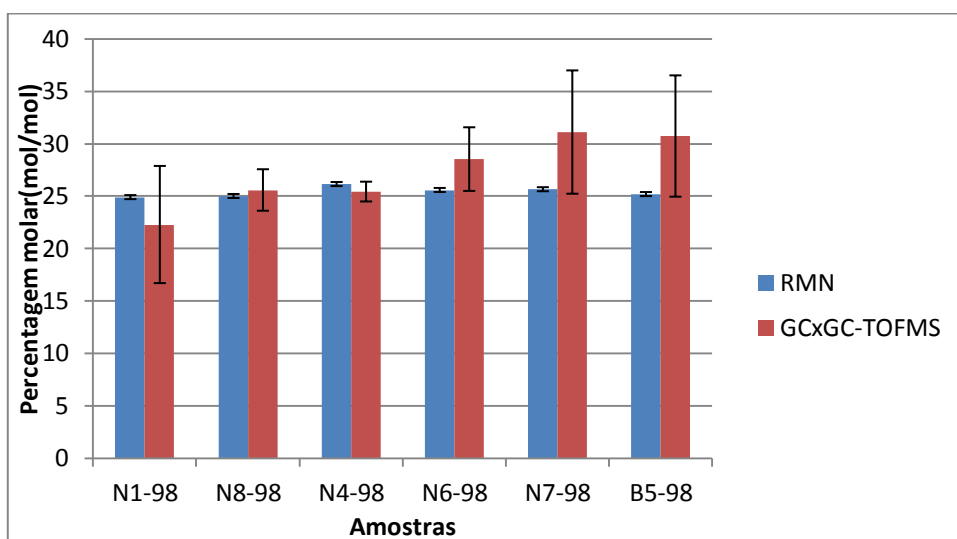


Figura 3.41 Comparação dos naftenos existentes nas gasolinas de 98 octanas.

Na *Figura 3.42* verifica-se que nas quatro primeiras amostras a cromatografia tem valores superiores ao RMN e, as últimas duas, o RMN é superior. Nas seis amostras, os valores entre a cromatografia e o RMN estão próximos com um erro máximo de 6 por cento para a amostra N9-95.

Na *Figura 3.43* os valores entre os dois métodos estão próximos mas já vai estar entre as margens de erro dos dois métodos, o desvio maior vai ser na amostra N8-98 de 7 por cento. As primeiras três amostras têm o valor do RMN inferior em quanto que as três últimas têm valores de RMN superiores.

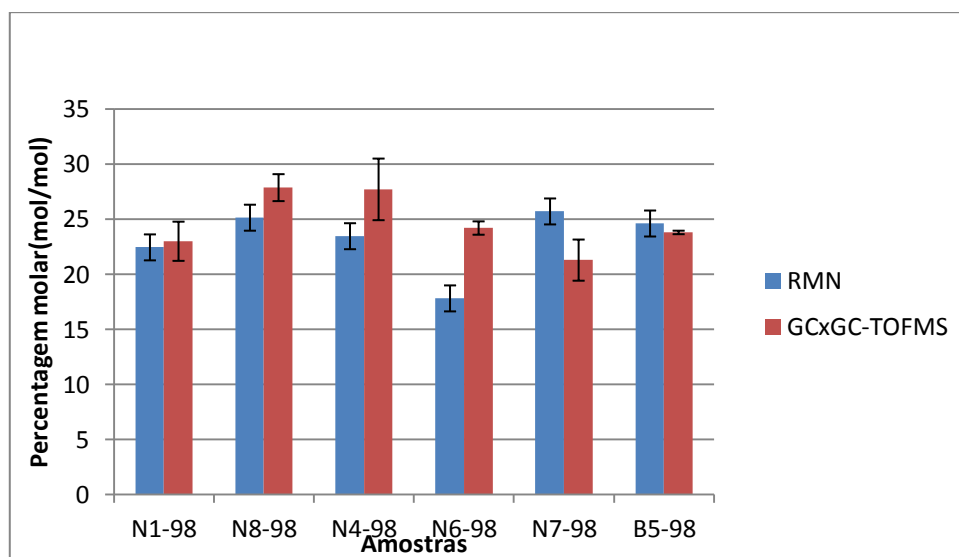


Figura 3.42 Comparação dos aromáticos existentes nas gasolinas de 95 octanas.

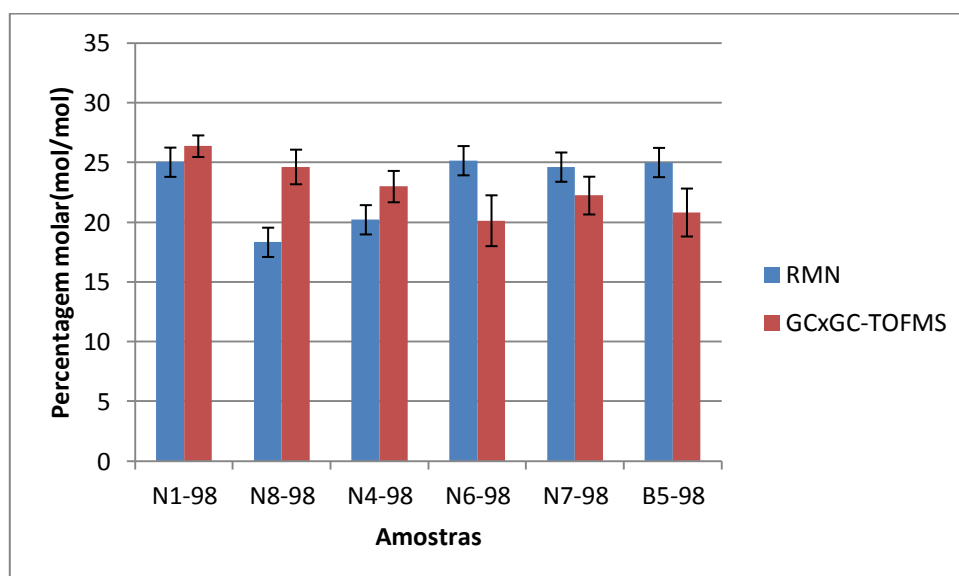


Figura 3.43 Comparação dos aromáticos existentes nas gasolinas de 98 octanas.

4 Conclusões

Na realização deste trabalho foram efectuados vários testes a gasolina para assim observar e determinar qual seria a diferença entre as marcas brancas (B) e as marcas normais (N), para assim determinar qual seria a melhor gasolina para ser utilizada em motores de veículos rodoviários.

Na análise da massa volúmica observou-se que nas gasolinas de 95 octanas a amostra B1-95 não cumpre o limite mínimo, para além de que a massa volúmica em média das gasolinas de marca normal tem um valor mais elevado que as de marca branca. Nas gasolinas de 98 octanas continuam a ter uma média de massa volúmica superior às de marca branca.

Na destilação das gasolinas de 95 octanas observa-se que as marcas normais têm temperaturas máximas superiores às de gasolinas de marca branca, enquanto que nas de 98 octanas existem duas amostras (N1-98, N4-98) com uma temperatura elevada superior, as outras amostras com temperaturas aproximadas. O resíduo deixado no final de cada destilação está todo dentro das normas e com valores muito próximos, tirando a amostra N8-98 que ultrapassa o limite máximo de 2 por cento em volume que é imposto por lei.

Analizando as amostras por famílias deparamos com uma homogeneidade nas amostras em relação aos compostos aromáticos e olefinas, com diferenças entre elas de 2 ou 3 por cento, o que dentro do desvio padrão é desprezável. Nas parafinas e naftenos existe uma variação maior que pode chegar a 6 por cento se compararmos as amostras com mais e menos quantidade molar. Na análise das quatro famílias nota-se em todas as gasolinas, tanto de 98 octanas como de 95 octanas, que as famílias predominantes são as parafinas e os aromáticos seguido dos naftenos e olefinas.

Na análise de distribuição de carbonos nota-se que em todas elas os compostos predominantes são os compostos com sete, oito e nove carbonos, com algumas gasolinas a terem o seu máximo em C8 e outras a terem o máximo C9.

Na análise do teor volúmico de benzeno deparamos com todas as amostras a terem valores inferiores a um por cento contado com a barra de erro excepto a amostra B6-95 que nem com a barra de erro se encontra dentro da norma imposta pela comunidade europeia.

O MTBE sendo um aditivo que aumenta o número de octanas podemos verificar que em média as amostras de 98 octanas têm valores superiores às de 95 octanas, mas também que, nos dois casos, as gasolinas de marca normal tem em média mais MTBE/ETBE do que as de marca branca. Analizando o ETBE deparamos que algumas marcas brancas não têm vestígios deste aditivo, enquanto as marcas normais têm sempre alguma concentração.

O RMN foi realizado para se poder comparar os resultados no GCxGC TOF MS o que veio comprovar que os dados retirados estão muito próximos dos do RMN de ^1H . Podemos

deparar que o RMN vai comprovar os valores dos aromáticos e das olefinas. No RMN de ^{13}C pode-se observar a existência de alguns dos compostos, mas não se pôde quantificar nenhum deles.

Na análise da percentagem volúmica concluímos que todas as amostras cumprem com o limite máximo tanto para os aromáticos como para as olefinas.

Como conclusão final, não se consegue verificar diferença entre as marcas normais e as marcas brancas. Para se poder diferenciar as duas tem que se analisar os aditivos por que só assim se vai encontrar diferenças

Como sugestão de trabalho futuro o uso do RMN em duas dimensões para assim poder comparar todas a famílias PONA bem como teores de benzeno e de compostos oxidados.

5 Bibliografia

1. *Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos*. 2010 [Consultado em 16 de Novembro de 2009]; Disponível em:
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=224&Itemid=415#5.
2. P. Degobert, *Automobiles and pollution*. 1992, Paris: Éditions Technip.
3. F. Craig. *How oil refining works*. 1998-2009 [cited 16 de Novembro 2010].
4. P.R. Pujad'O, *Handbook of Petroleum Processing*.
5. T.J. Bruno and E. Baibourine, *Analysis of organometallic gasoline additives with the composition-explicit distillation curve method*. Energy & Fuels, 2010. 24(10): p. 5508-5513.
6. *Combustíveis alternativos ao petróleo ainda são minoritários e caros*. [cited 28 de Dezembro 2010]; Available from:
<http://www.apagina.pt/?aba=7&cat=173&doc=13086&mid=2>.
7. A.V. Barquette, *Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC*. 2008, Pontifícia Universidade Católica: Rio de Janeiro.
8. I. Analytical Testing Services. *Gasoline*. [cited 28 de Dezembro 2010]; Available from:
<http://www.wetestit.com/gasoline.htm>.
9. F. Adam, C. Vendevre, F. Bertoncini, D. Thiebaut, D. Espinat, and M.C. Hennion, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography for enhanced analysis of naphthas: New column combination involving permethylated cyclodextrin in the second dimension*. Journal of Chromatography A, 2008. 1178(1-2): p. 171-177.
10. J.G. Speight, *Synthetic Fuels Handbook Properties, Process, and Performance*: Mc Graw Hill.
11. M. Brain. *Como funcionam os motores de carros*. Available from:
<http://carros.hsw.uol.com.br/motores-de-carros.htm>.
12. P.G.D.B. Lima. *Máquinas térmicas*. [cited 28 de Dezembro 2010] Available from:
http://crv.educacao.mg.gov.br/sistema_crv , *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*. 2003: Prentice Hall.
14. B. Challen and R. Barabescu, *Disel engine reference book* Butterworth Heinemann.
15. M. Brain. *How car engines work*. [cited 16 de Novembro] 2010; Available from:
<http://auto.howstuffworks.com/engine.htm>.
16. Tomba. *Fuel*. [cited 28 de Dezembro 2010] 2006; Available from:
<http://www.f1technical.net/articles/19>.

17. K.H. Altgelt and M.M. Boduszynski, *Composition and analysis of heavy petroleum fractions*. 1994: Marcel Dekker, Inc.
18. A. International. *ASTM D975 - 09b*. [cited 18 de Novembro 2010]; Available from: <http://www.astm.org/Standards/D975.htm>.
19. L.M. Luz. *Gasolina*. 2007 [cited 9 de Novembro 2010]; Available from: <http://www.infoescola.com/quimica/gasolina/>.
20. P.K. Kiviranta-Pääkkönen, L.K.S. Rihko, J.A. Linnekoski, and A.O.I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998.
21. Petrobrás, *Gasolina Automotive*, in *ASCOM*. 1996. p. 90.
22. F. Nadim, P. Zack, G.E, and S. Liu, *United States Experience with gasoline additives*. Energy Policy, 2001: p. 1 a 5.
23. C.E. Ophardt. *Compounds in Gasoline*. [cited 28 de Dezembro 2010] 2003; Available from: <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/515gasolinefs.html>.
24. J. Erjavec, *Automotive technology: a systems approach*. 2005.
25. N. Kosaric, H.J. Pieper, and F. Vardar-Sukan, *The Biotechnology os Ethanol: Classical and Future Applicatons*. 2001: Wiley-VCH.
26. O.C. Braids, *Environ forensics*. 2001.
27. P. Kitchayia and R. Datta, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995.
28. M.B. Haigwood, *Fuel Reformulatin*. 1991.
29. J. Herwing, B. Schleppinghoff, and S. Schulwitz, *Hydroc. Proc.* 1984: p. 63 e 86.
30. W.J. Piel and R.X. Thomas, *Hydroc. Proc.* 1990.
31. F. Ancilotti and V. Fattore, *Fuel proc. tech.* 1998.
32. A.R.C.O. Brasil. *A gasolina e outros combustiveis*. 1927 [cited 28 de Dezembro 2010]; Available from: http://www.carroantigo.com/portugues/conteudo/curio_gasolina.htm.
33. F.D.O. Ferreira, D.L. Flumignan, and J.E.D. Oliveira, *Determinação da composição e da octanagem de gasolinas c por espectroscopia de RMN ¹H e regressão linear múltipla*. 4º pdpetro, 2007.
34. M.L.M. Valle, *Produtos do Sector de Combustiveis e de Lubrificantes*. 2007, Publivado p. 1-43 e 73-110.
35. Energyapi. *Gasoline- is It the same? what about octane*. [cited 28 de Dezembro 2010] 2008; Available from: <http://www.api.org/aboutoilgas/gasoline/gasoline-octane.cfm>.
36. R. Pinto. *Índice de octano (octanagem)*. [cited 4 de Dezembro 2010]; Available from: [http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=%C3%8Dndice_de_octano_\(octanagem\)](http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=%C3%8Dndice_de_octano_(octanagem)).

37. E.E.V. Dupin, J.P.T.G. Wentz, M.M.D. O.Lima, R.A. Baine, and V.a.R. Miranda. *Gasolina*. [cited 4 de Dezembro 2010]; Available from: <http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/gasolina/gasolina.htm#IV>.
38. A.P.D.E. Petrolíferas. *Informação ASPETRO*. 2010 [cited 4 de Dezembro 2010]; Available from: http://www.apetro.pt/documentos/aditivacao_combustiveis.pdf.
39. Anton Paar. *Kinematic viscosity: SVM 3000 Stabinger Viscometer*. [cited 5 de Janeiro 2011]; Available from: http://www.anton-paar.com/Kinematic-Viscosity-SVM-3000-Stabinger-Viscometer/Viscometers/60_Corporate_en?product_id=33.
40. O. Pani and T. Górecki, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) in environmental analysis and monitoring*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. 386(4): p. 1013-1023.
41. C. Vendeuvre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval, and D. Thiebaut, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterisation of petroleum products*. Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole, 2007. 62(1): p. 43-55.
42. Marcio Pozzobon Pedroso, Luiz Antonio Fonseca De Godoy, Carlos Henrique De Vasconsellos Fidélis, Ernesto Correa Ferreira, Ronei Jesus Poppi, and F. Augusto, *Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC)*. Química Nova, 2009. 32(2): p. 9.
43. T. Górecki, J. Harynuk, and O. Panic, *Chapter 6 Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)*, in *Department of Chemistry*, University of Waterloo Ontario Canada: Waterloo, Ontario, Canada.
44. M. Dunn, R. Shellie, P. Morrison, and P. Marriott, *Rapid sequential heart-cut multidimensional gas chromatographic analysis*. 2004(1-2): p. 7.
45. M. Pursch, K. Sun, B. Winniford, H. Cortes, A. Weber, T. McCabe, and J. Luong, *Modulation techniques and applications in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC)*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002. 373(6): p. 356-367.
46. J. Dallüge, J. Beens, and U.a.T. Brinkman, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool*. Journal of Chromatography A, 2003. 1000(1-2): p. 69-108.
47. J. Beens, H. Boelens, and R. Tijssen, *Quantitative aspects of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC)*. 1998. 21(1).
48. L. Mondello, P.Q. Tranchida, P. Dugo, and G. Dugo, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: a review*. 2008. 27(2): p. 24.

49. J. Beens and U.T. Brinkman, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography - a powerful and widely applicable technique*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. 378(8): p. 1939-1943.
50. J.S. Watson, V.K. Pearson, I. Gilmour, C.T. Pillinger, D. Turner, R. Perkins, and G.H. Morgan, *Pyrolysis - GC×GC-TOFMS to characterize carbonaceous chondrites*. 2005.
51. J. Dallüge, L.L.P. Van Stee, X. Xu, J. Williams, J. Beens, R. Vreuls, and U.a.T. Brinkman, *Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: Cigarette smoke*. Journal of Chromatography A, 2002. 974(1-2): p. 169-184.
52. M. Van Deursen, J. Beens, J. Reijenga, P. Lipman, C. Cramers, and J. Blomberg, *Group-type identification of oil samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a time-of-flight mass spectrometer (GC x GC-TOF)*. Journal of High Resolution Chromatography, 2000. 23(7-8): p. 507-510.
53. D. Ryan and P. Marriott, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. 376(3): p. 295-297.
54. G.S. Frysynger, R.B. Gaines, and C.M. Reddy, *GC × GC--A New Analytical Tool For Environmental Forensics*. Environmental Forensics, 2002. 3(1): p. 27 - 34.
55. L.F. Alencastro, D. Grandjean, and J. Tarradellas, *Application of multidimensional (Heart-Cut) gas chromatography to the analysis of complex mixtures of organic pollutants in environmental samples*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2003. 57: p. 499-504.
56. C. Von Mühlen, C.A. Zini, E.B. Caramão, and P.J. Marriott, *Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC)*. Química Nova, 2006. 29: p. 765-775.
57. R.E. Mohler, B.J. Prazen, and R.E. Synovec, *Total-transfer, valve-based comprehensive two-dimensional gas chromatography*. Analytica Chimica Acta, 2006. 555(1): p. 68-74.
58. P.J. Marriott, P.D. Morrison, R.A. Shellie, M.S. Dunn, E. Sari, and D. Ryan, *Multidimensional and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*. 2003.
59. A.E. Sinha, B.J. Prazen, C.G. Fraga, and R.E. Synovec, *Valve-based comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection: instrumentation and figures-of-merit*. Journal of Chromatography A, 2003. 1019(1-2): p. 79-87.
60. T. Hyötyläinen, M. Kallio, K. Hartonen, M. Jussila, S. Palonen, and M.-L. Riekkola, *Modulator Design for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*:

- Quantitative Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls*. Analytical Chemistry, 2002. 74(17): p. 4441-4446.
61. Leco Corporation, *Automated Characterization of a Diesel Sample Using Comprehensive Two-Dimensional GC (GCxGC) and Time-of-Flight Mass Spectrometry (TOFMS) Detection (Pegasus 4D System)*. 2008.
 62. M.I. Ahmad, N. Zhang, and M. Jobson, *Molecular components-based representation of petroleum fractions*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. 89(4): p. 410-420.
 63. R. Cataluña and R. Silva, *Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas*. 2006.
 64. J.E.D. Oliveira, M.N. Lopes, N. Boralle, J.O. Tognolli, and F.D.O. Ferreira, *Análise de saturados, aromáticos e etanol em gasolinas c brasileiras, contendo baixo teores de olefinas, através da espectometria de RMN ¹H*. 2005.
 65. H.-S. Laboratory, *Procedure for the detailed hydrocarbon analysis of gasolines by single column high efficiency (capillary) column gas chromatography*. 1997.
 66. C.M. White, L.J. Douglas, J.P. Hackett, and R.R. Anderson, *Characterization of synthetic gasoline from the chloromethane-zeolite reaction*. 1992.
 67. Y. Chen and C. Feng, *Comput. appl. chem. (China)*. 2007.
 68. B.S. Junkes, R.D.M. Castanho, C. Amboni, R.A. Yunes, and V.E.F. Heinzen, *Semiempirical Topological Index: A Novel Molecular Descriptor for Quantitative Structure-Retention Relationship Studies*. 2003.
 69. V. Bansal, G.J. Krishna, A.P. Singh, A.K. Gupta, and A.S. Sarpal, *Determination of hydrocarbons types and oxygenates in motor gasoline: A comparative study by different analytical techniques*. Energy & Fuels, 2008. 22(1): p. 410-415.
 70. A.P. Singh, S. Mukherji, A.K. Tewari, W.R. Kalsi, and A.S. Sarpal, *Determination of benzene and total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniques*. Fuel, 2003. 82(1): p. 23-33.
 71. A.S. Sarpal, G.S. Kapur, S. Mukherjee, and A.K. Tiwari, *PONA analyses of cracked gasoline by H-1 NMR spectroscopy. Part II*. Fuel, 2001. 80(4): p. 521-528.
 72. G.S. Kapur, A.P. Singh, and A.S. Sarpal, *Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by H-1 NMR spectroscopy. Part I*. Fuel, 2000. 79(9): p. 1023-1029.
 73. A.S. Sarpal, G.S. Kapur, S. Mukherjee, and S.K. Jain, *Characterization by C-13 nmr spectroscopy of base oils produced by different processes*. Fuel, 1997. 76(10): p. 931-937.
 74. W.R. Kalsi, A.S. Sarpal, S.K. Jain, S.P. Srivastava, and A.K. Bhatnagar, *Determination of oxygenates in gasoline by ¹H nuclear resonance spectroscopy*. Energy & Fuels, 1995. 9(4): p. 574-579.

-
75. R. Shoemaker, *MestReNova - Mestrelab Research*. Chemistry World, 2008. 5(10): p. 66-+.
 76. *Varian to co-market and distribute MestReNova NMR software*. Journal of Separation Science, 2008. 31(1): p. 209-209.
 77. Decreto-lei n.º142/2010. 2010.
 78. L. Process Nmr Associates. [cited 15 de Julho de 2011; Available from: http://www.process-nmr.com/Table_2_13C_NMR.htm.
 79. L. Process Nmr Associates. 15 de Julho de 2011]; Available from: <http://www.process-nmr.com/Table%201%201H%20Shifts.htm>.

6 Anexos

Anexo A

Tabela A 1 Volume de destilado em função da temperatura para gasolinas de 95 octanas.

Gasolinas de 95 octanas							
ml	B1-95	N2-95	N3-95	N9-95	N5-95	B6-95	Media
0	30,00	33,00	30,00	30,00	29,33	31,33	30,61
5	46,67	47,67	44,67	42,00	43,33	44,67	44,83
10	54,33	54,00	51,00	48,33	49,67	50,67	51,33
15	60,33	59,67	56,67	54,33	56,67	57,33	57,50
20	65,67	64,00	60,67	59,00	62,67	62,00	62,33
25	71,33	68,00	65,33	63,33	68,00	66,33	67,06
30	75,67	73,00	70,00	67,33	72,33	71,00	71,56
35	80,33	77,00	75,33	71,67	77,67	75,67	76,28
40	84,00	81,67	80,33	76,67	82,00	80,67	80,89
45	89,33	87,33	85,67	82,00	88,00	85,00	86,22
50	93,33	94,00	92,67	86,67	92,67	90,00	91,56
55	98,00	101,00	100,67	92,67	98,67	95,33	97,72
60	103,33	108,00	109,00	100,67	104,33	101,33	104,44
65	109,33	116,00	119,67	108,33	110,33	107,67	111,89
70	117,33	125,00	129,67	116,00	118,00	115,00	120,17
75	124,67	133,67	141,67	125,00	125,33	121,67	128,67
80	132,33	143,67	151,33	133,00	134,00	131,67	137,67
85	144,33	152,67	161,00	142,67	142,67	142,00	147,56
90	158,33	160,67	166,00	154,33	152,67	154,00	157,67
95	159,67	163,33	168,67	163,67	161,67	160,00	162,83

Tabela A 2 Volume de destilado em função da temperatura para gasolinas de 98 octanas.

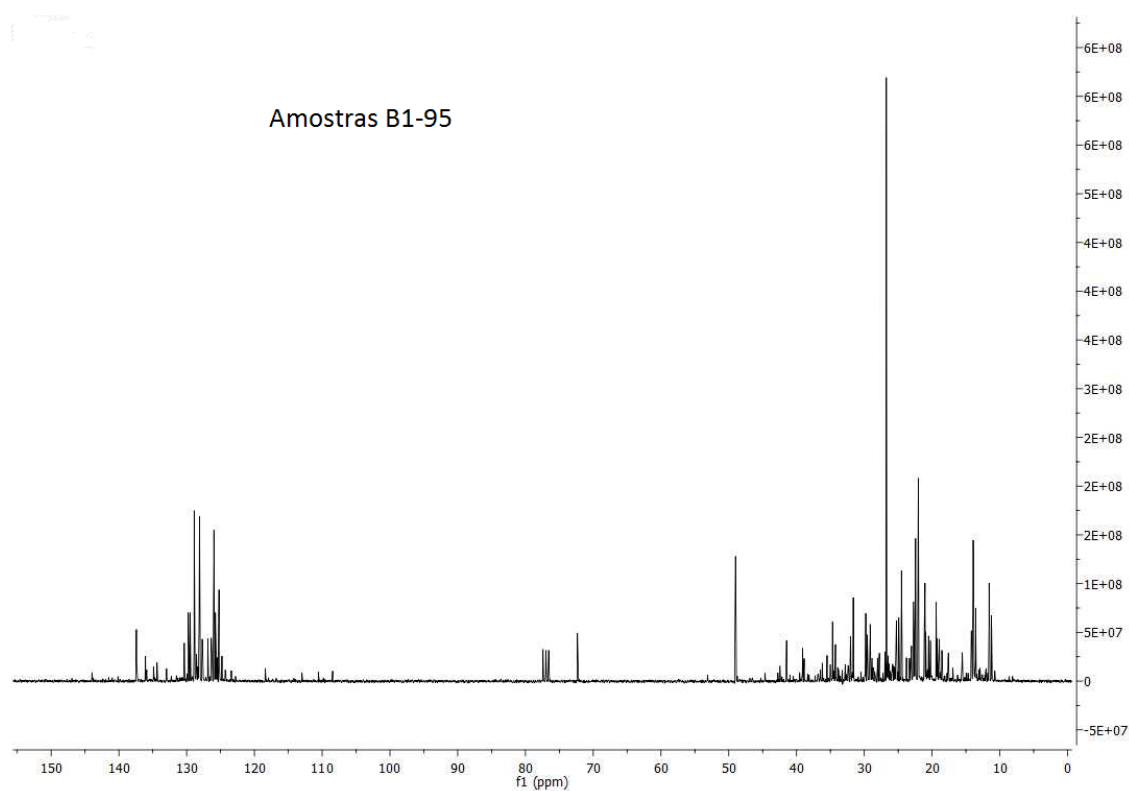
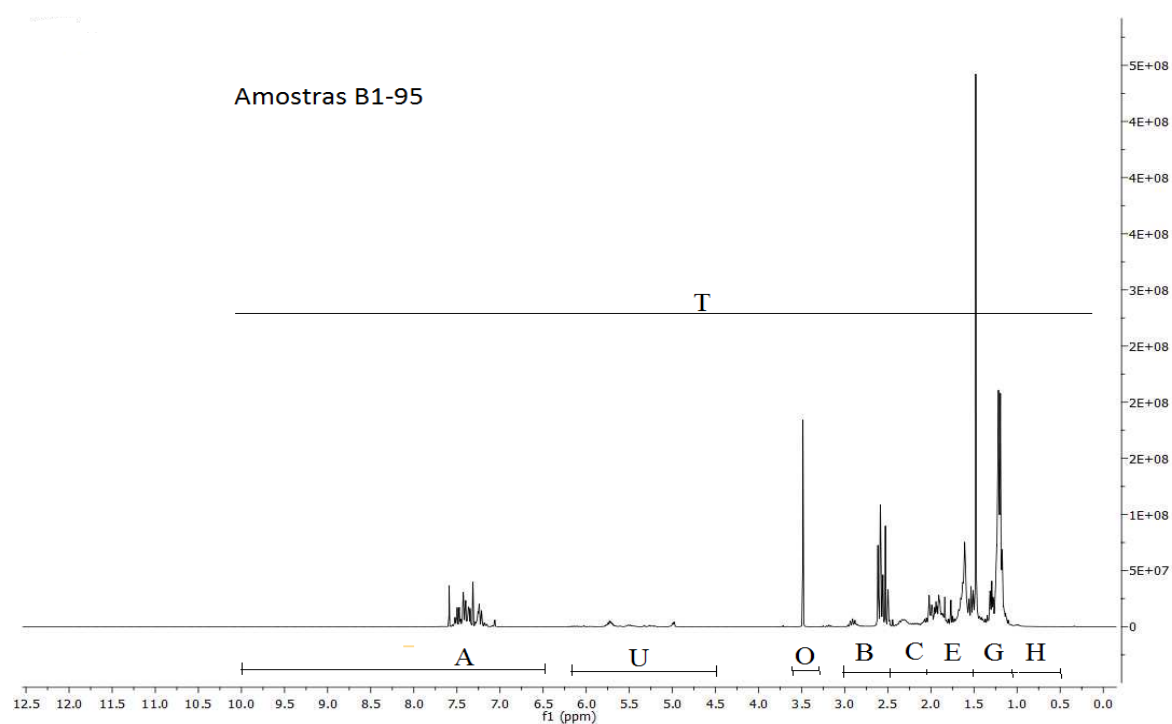
Gasolinas de 98 octanas								
ml	N1-98	B2-98	N8-98	N4-98	N6-98	N7-98	B5-98	Media
0	32,33	30,00	31,33	31,33	29,33	30,67	31,67	30,89
5	46,33	44,67	44,67	44,67	41,67	46,00	41,67	44,17
10	53,67	50,67	50,67	50,67	50,67	51,33	49,00	51,00
15	58,33	56,67	57,33	57,33	56,33	56,67	55,33	56,78
20	63,67	61,33	62,00	62,00	61,33	60,67	59,67	61,44
25	68,00	66,00	66,33	66,33	66,67	64,67	65,33	66,17
30	73,00	70,67	71,00	71,00	70,00	69,67	69,67	70,67
35	78,67	75,33	75,67	75,67	74,67	73,00	73,67	75,17
40	83,00	79,67	80,67	80,67	79,00	77,67	78,00	79,67
45	89,00	84,33	85,00	85,00	83,00	82,00	82,33	84,28
50	95,67	90,00	90,00	90,00	87,00	86,67	87,67	89,50
55	103,67	95,67	95,33	95,33	92,00	92,33	93,33	95,39
60	111,00	102,00	101,33	101,33	98,00	98,67	99,00	101,67
65	118,00	110,67	107,67	107,67	104,00	104,67	106,00	108,50
70	125,00	118,00	115,00	115,00	110,67	111,67	114,00	115,72
75	132,00	125,33	121,67	121,67	118,00	118,00	120,67	122,61
80	142,33	134,67	131,67	131,67	124,33	125,33	129,00	131,22
85	151,67	145,67	142,00	142,00	135,00	138,00	140,33	142,11
90	159,33	154,33	154,00	154,00	146,00	150,33	150,33	152,39
95	161,33	157,33	160,00	160,00	155,00	154,33	155,00	157,17

Anexo B

Tabela B 1 Distribuição da composição dos hidrocarbonetos em número carbonos para cada amostra.

Média														
Carbonos	N8-98	N9-95	N4-98	N5-95	N6-98	N7-98	B5-98	B6-95	B1-95	N1-98	N2-95	N3-95	B2-98	Somatório
C3	0,17	0,15	0,22	0,15	0,13	0,20	0,15	0,19	0,62	0,60	0,57	1,08	2,76	0,54
C4	2,80	1,78	2,78	7,91	1,95	2,52	2,38	1,96	3,72	3,34	3,51	3,38	1,87	3,07
C5	6,43	6,67	6,46	5,98	7,02	9,75	7,90	6,42	6,55	6,26	8,25	6,21	6,34	6,94
C6	10,29	13,09	10,70	10,35	14,37	11,29	10,55	10,68	10,37	10,12	9,91	8,57	9,84	10,78
C7	14,69	14,86	15,18	13,56	13,19	11,85	14,22	15,68	21,03	17,42	19,51	17,19	18,29	15,90
C8	22,81	22,51	20,47	23,10	21,95	20,95	22,81	24,32	26,11	22,84	24,14	20,13	22,67	22,68
C9	20,08	21,64	22,36	19,15	18,65	20,04	20,45	20,14	18,37	24,62	21,74	30,04	22,78	21,54
C10	11,93	12,75	15,12	13,95	15,10	15,62	13,95	13,58	11,18	11,24	9,96	11,35	11,72	12,88
C11	2,90	1,45	1,63	1,45	1,72	1,61	1,69	2,12	1,84	2,66	1,63	1,38	1,71	1,83
C12	3,15	2,82	2,48	1,63	3,11	1,82	2,65	2,53	0,13	0,40	0,28	0,36	0,61	1,69
C13	2,77	0,97	1,46	2,16	1,60	1,14	1,80	1,02	0,00	0,03	0,31	0,27	0,36	1,07
C14	0,75	0,89	0,84	0,42	0,72	1,04	0,73	1,07	0,01	0,25	0,10	0,02	0,02	0,53
C14+	1,18	0,40	0,27	0,20	0,48	2,15	0,72	0,28	0,05	0,21	0,10	0,00	1,02	0,54

Anexo C

Figura C 1 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra B1-95Figura C 2 Espectro de RMN de ^1H para a amostra B1-95

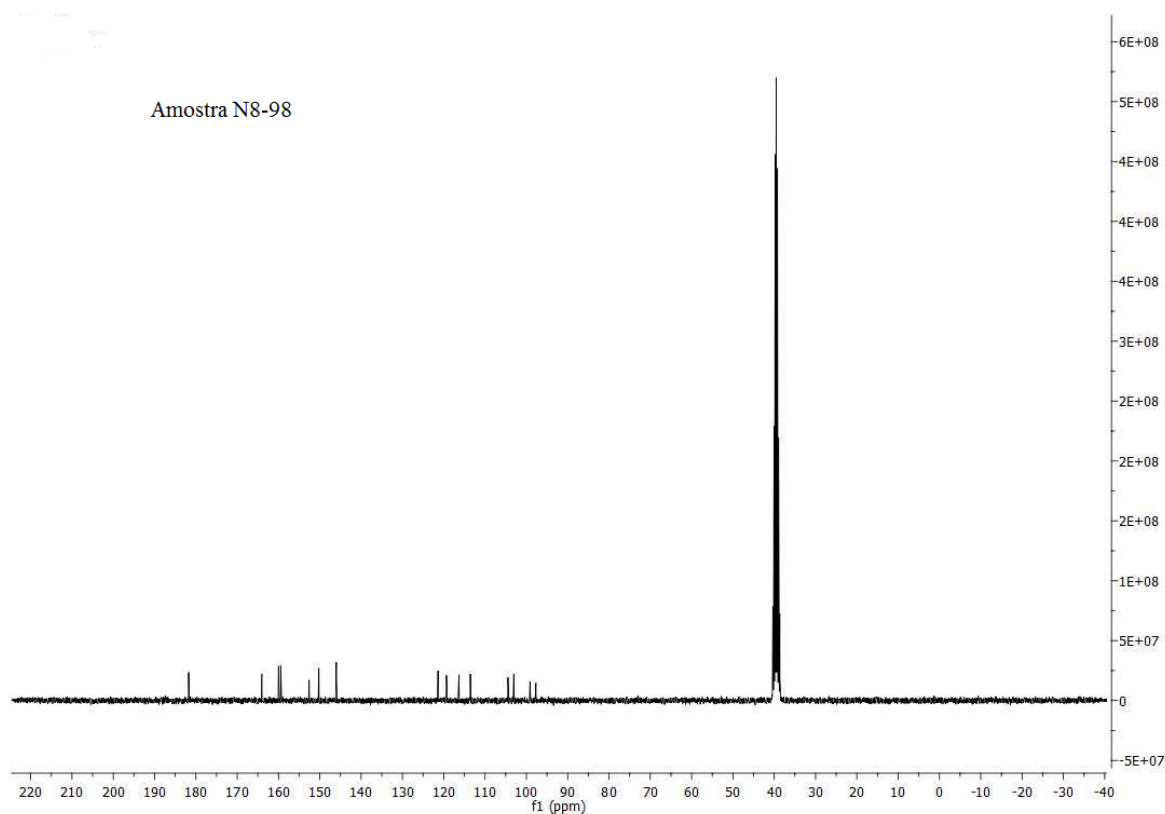


Figura C 3 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N8-98

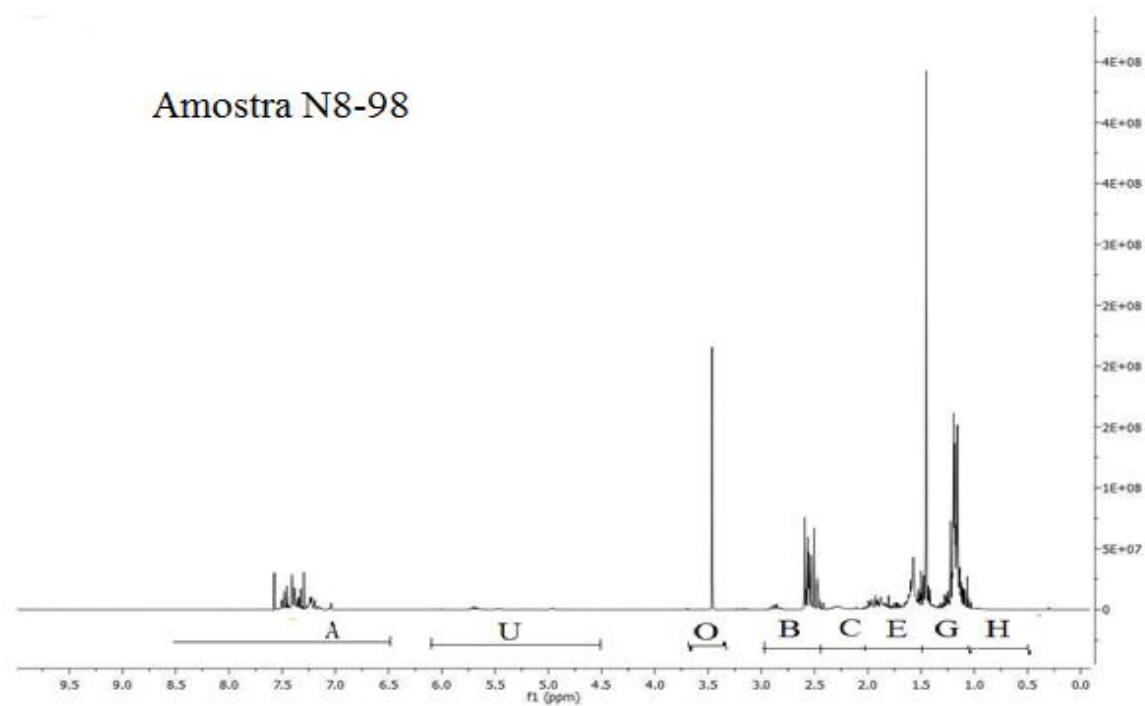


Figura C 4 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N8-98

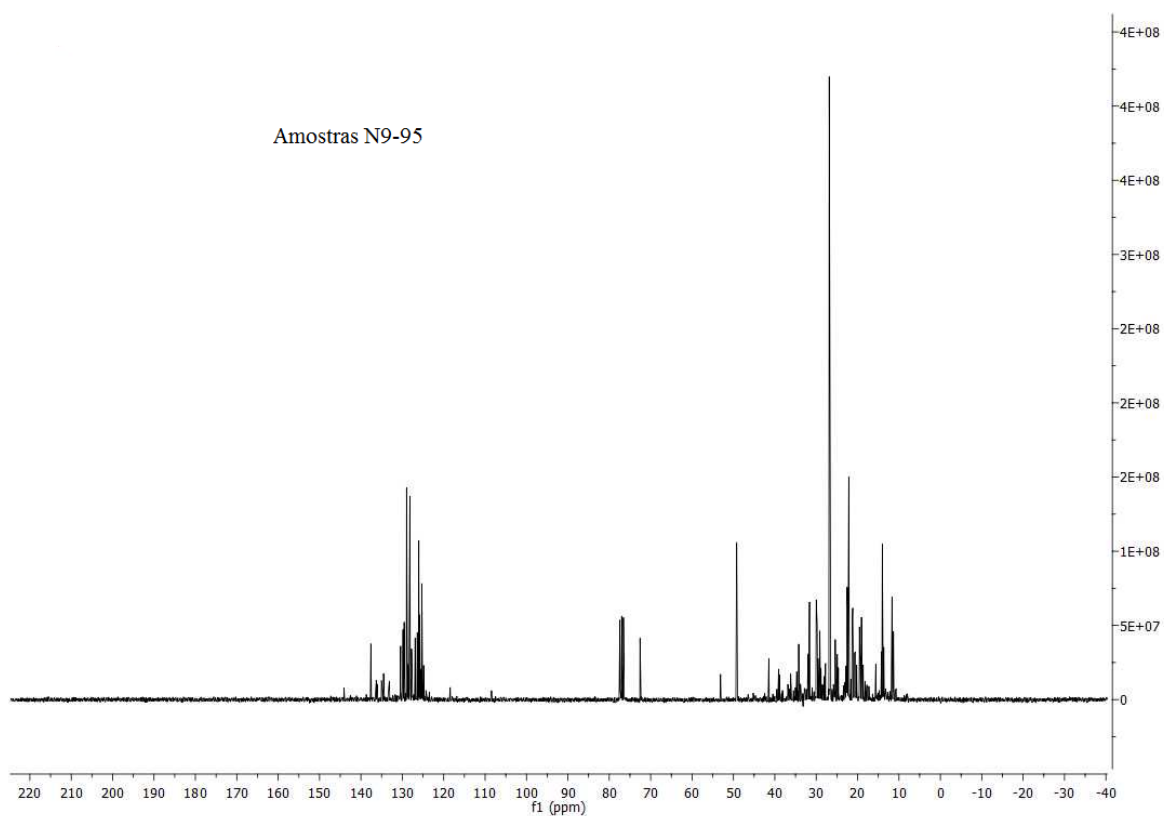


Figura C 5 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N9-95

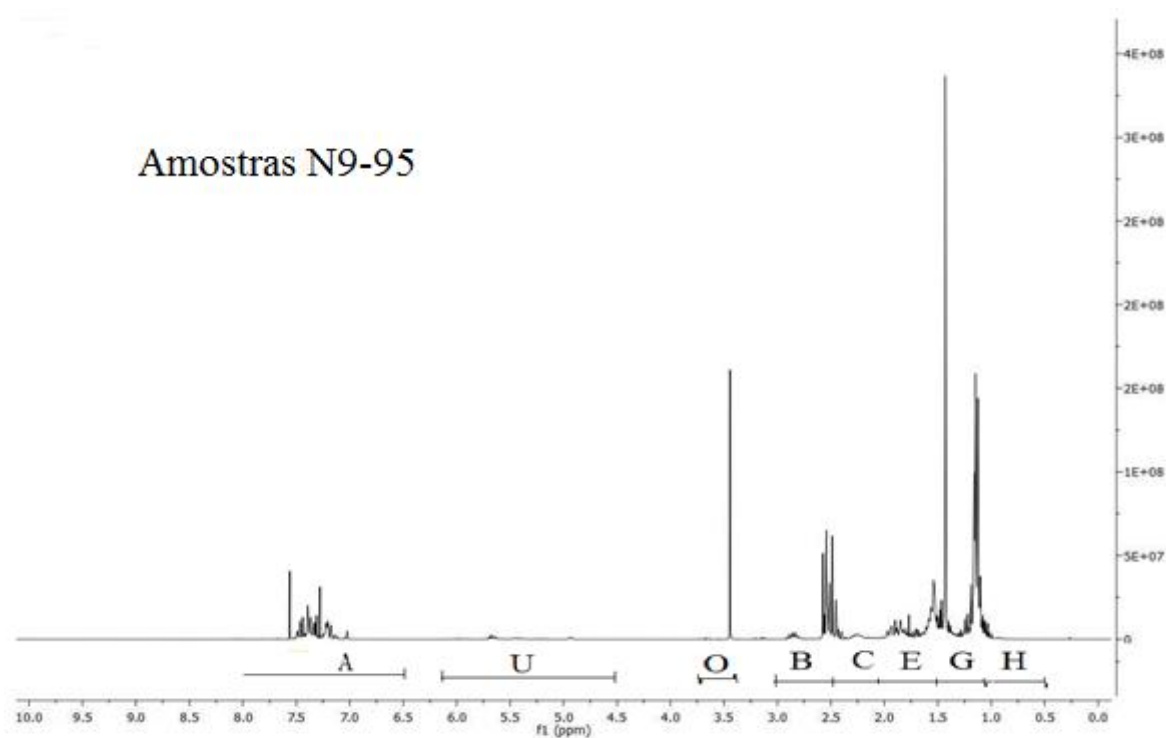


Figura C 6 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N9-95

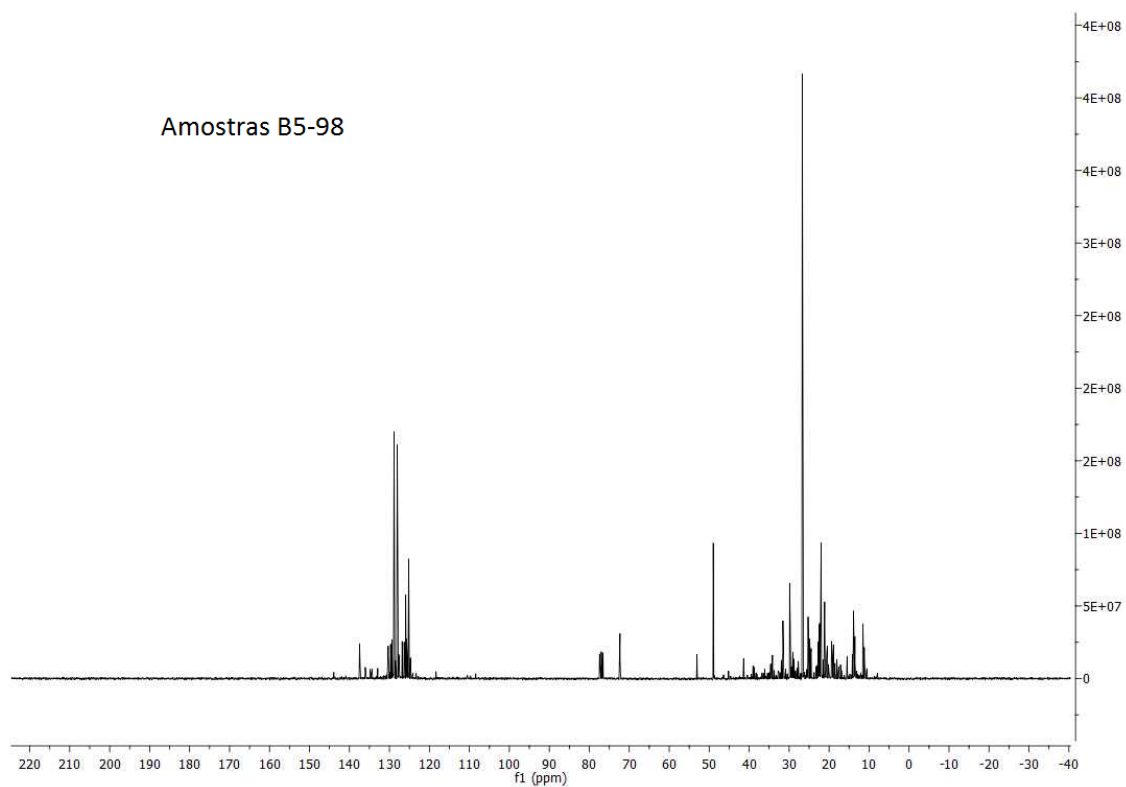


Figura C 7 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra B5-98

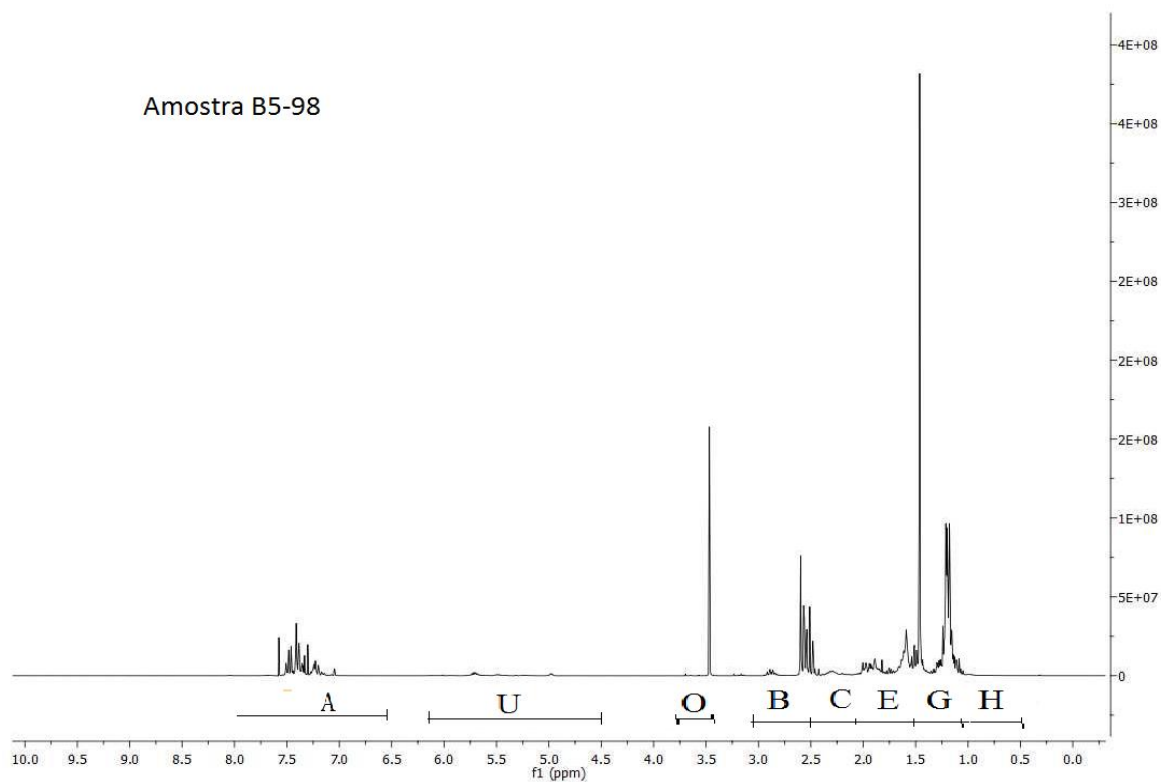


Figura C 8 Espectro de RMN de ^1H para a amostra B5-98

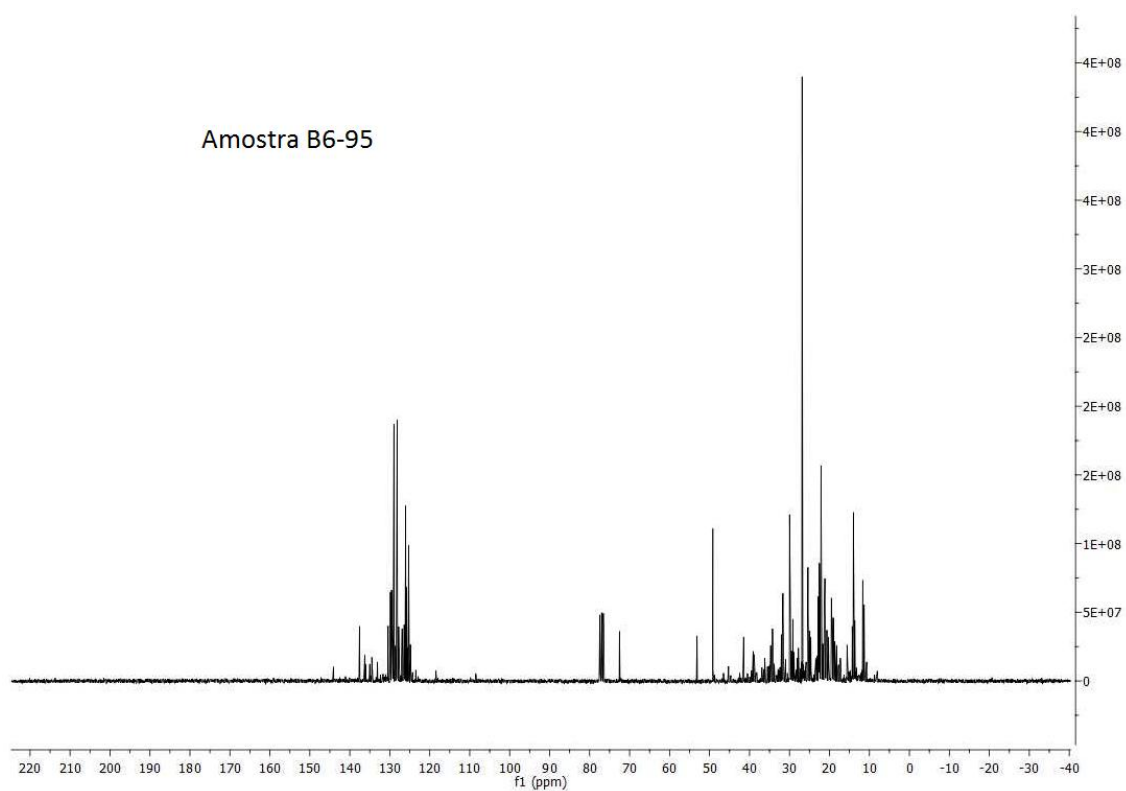


Figura C 9 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra B6-95

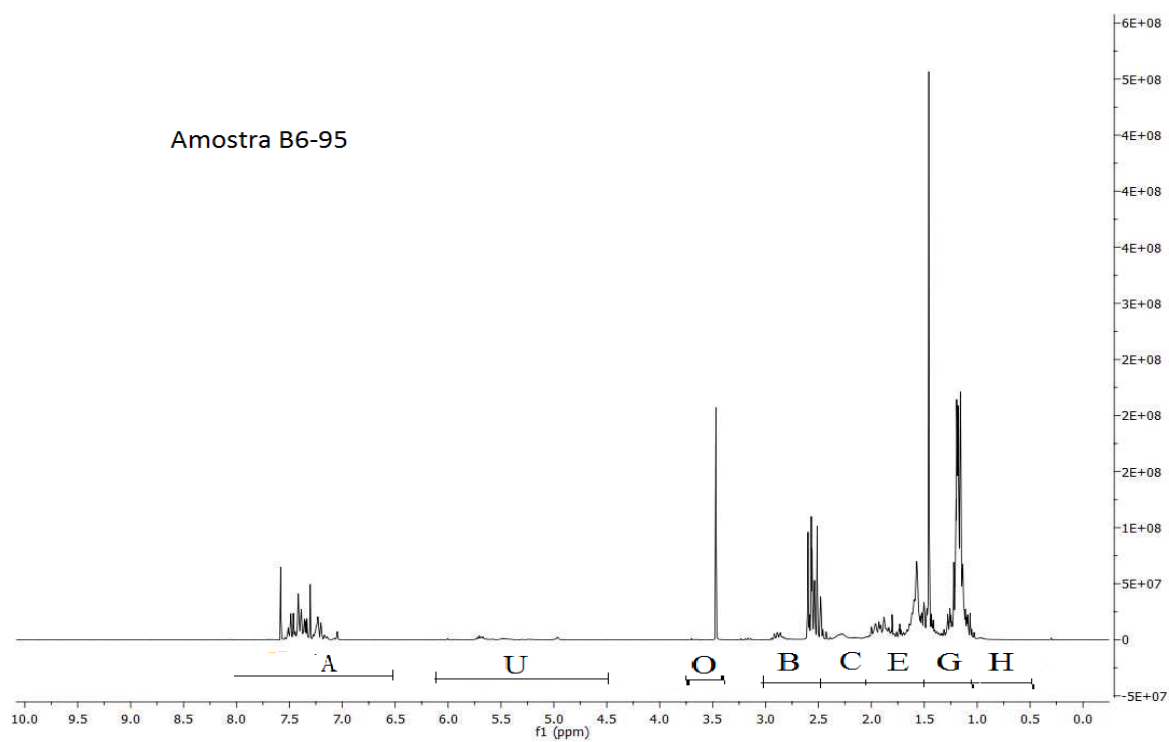


Figura C 10 Espectro de RMN de ^1H para a amostra B6-95

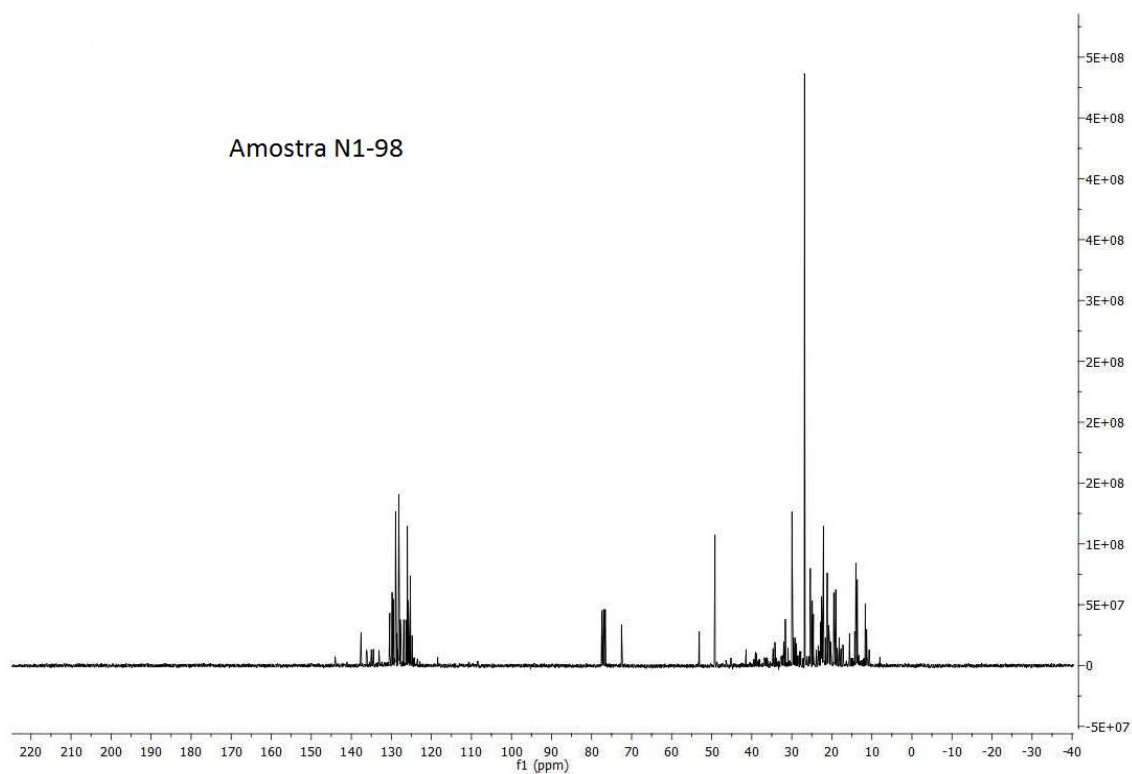


Figura C 11 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N1-98

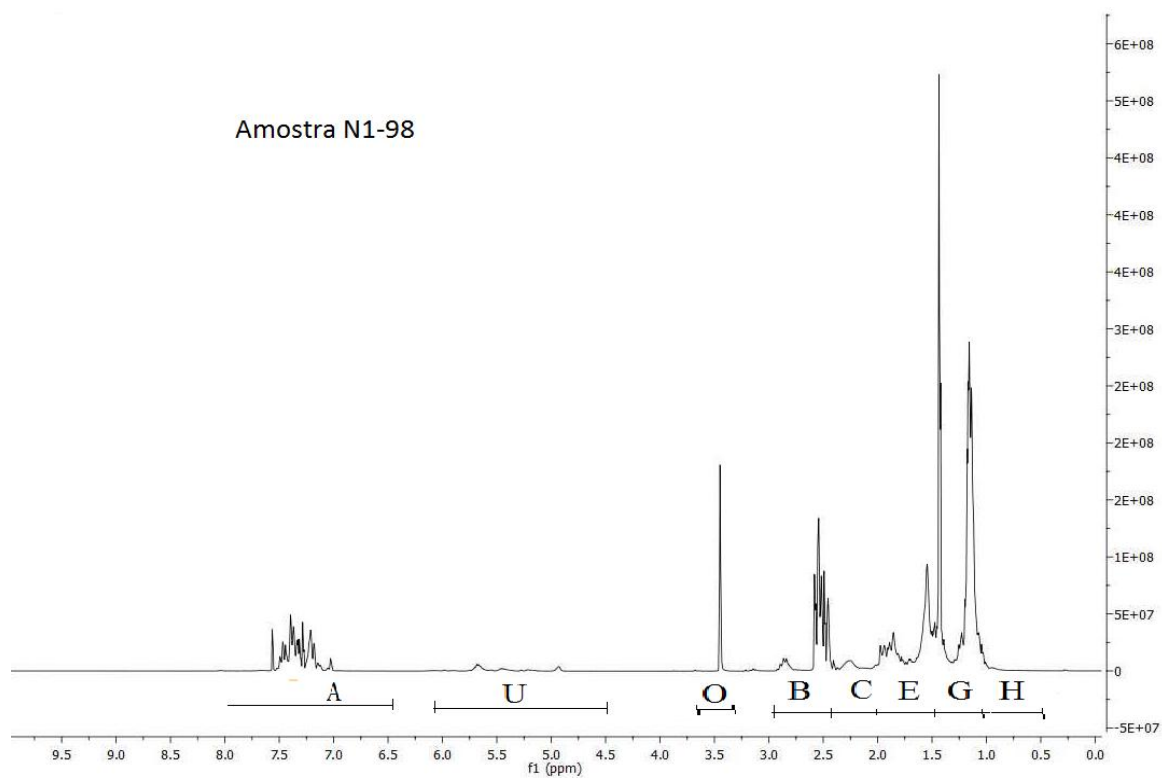


Figura C 12 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N1-98

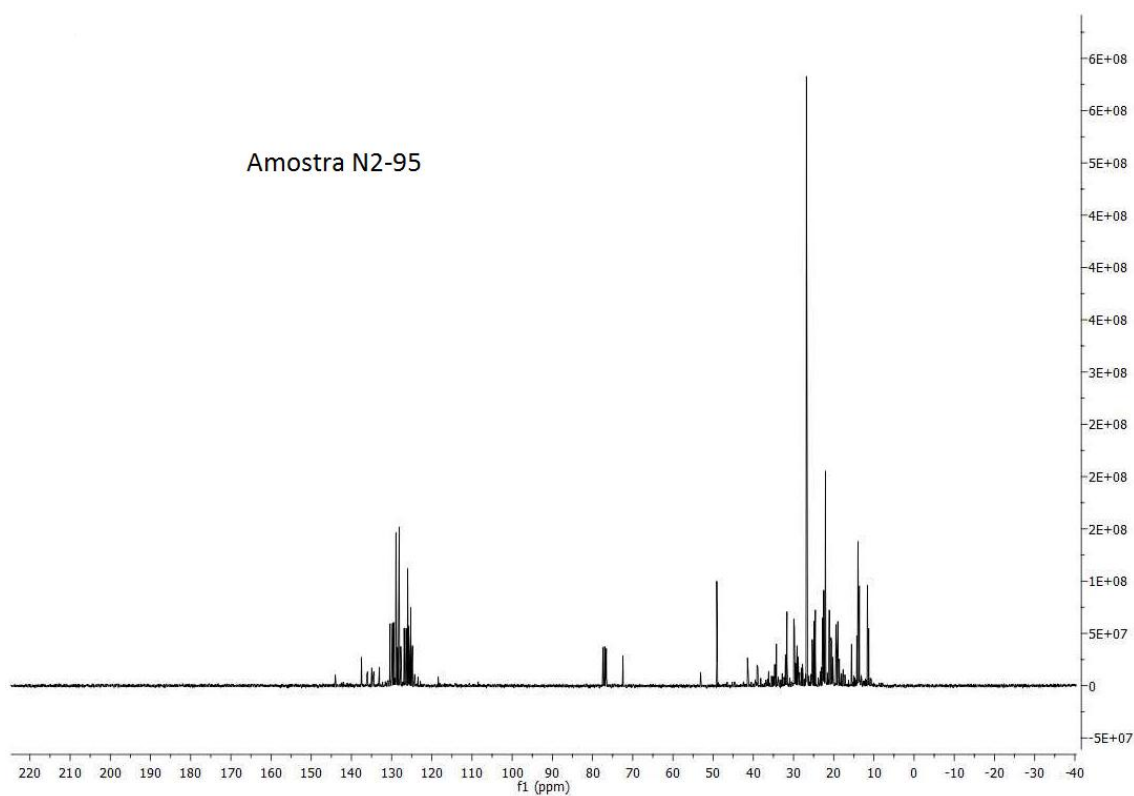


Figura C 13 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N2-95

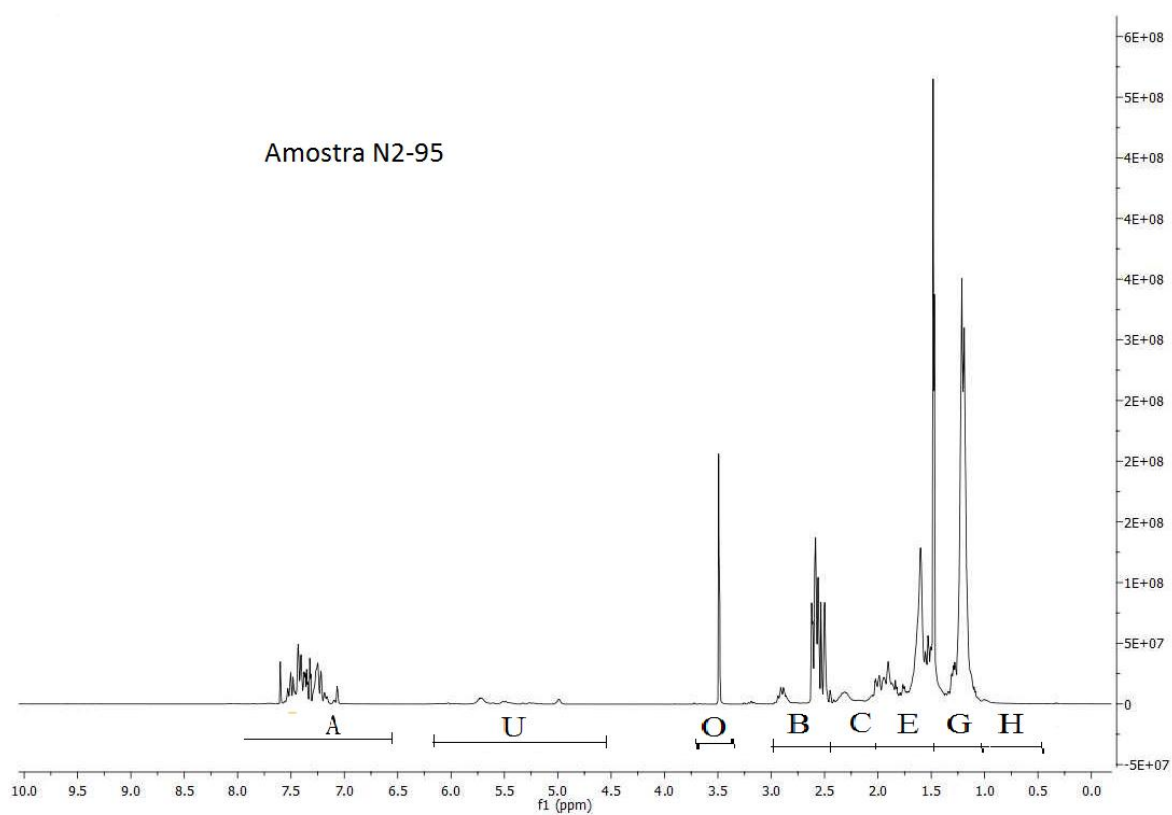


Figura C 14 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N2-95

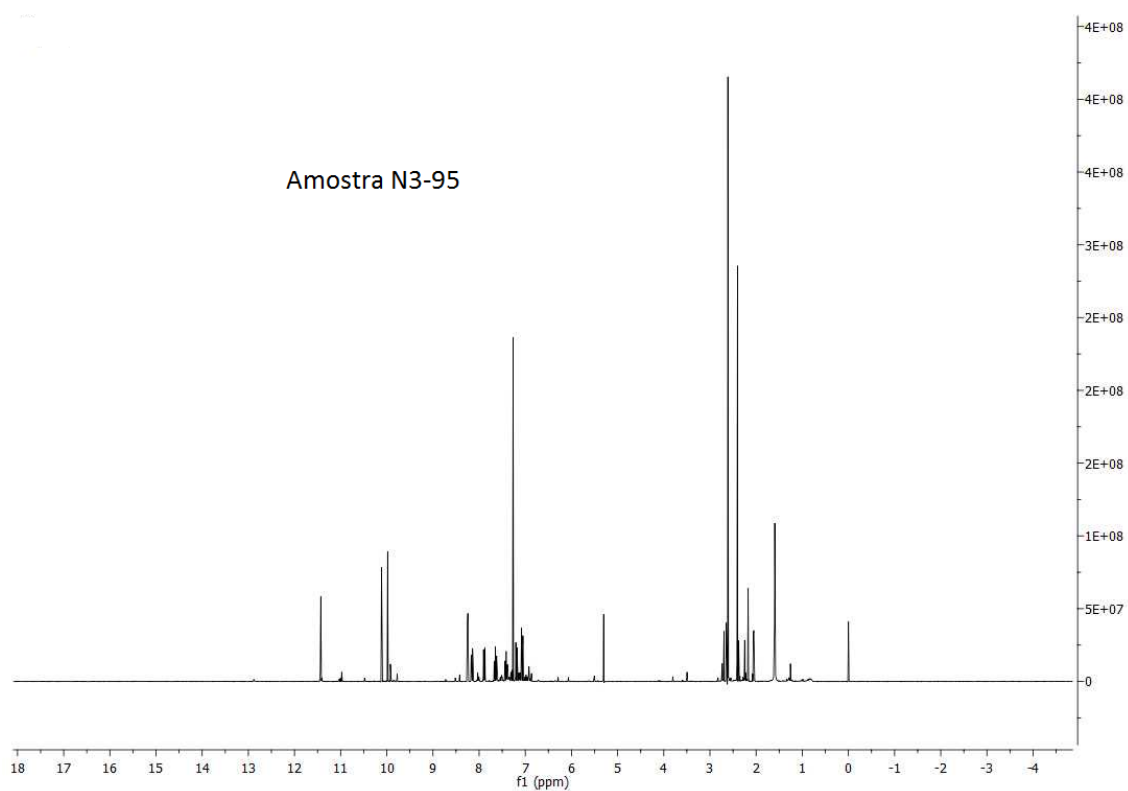


Figura C 15 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N3-95

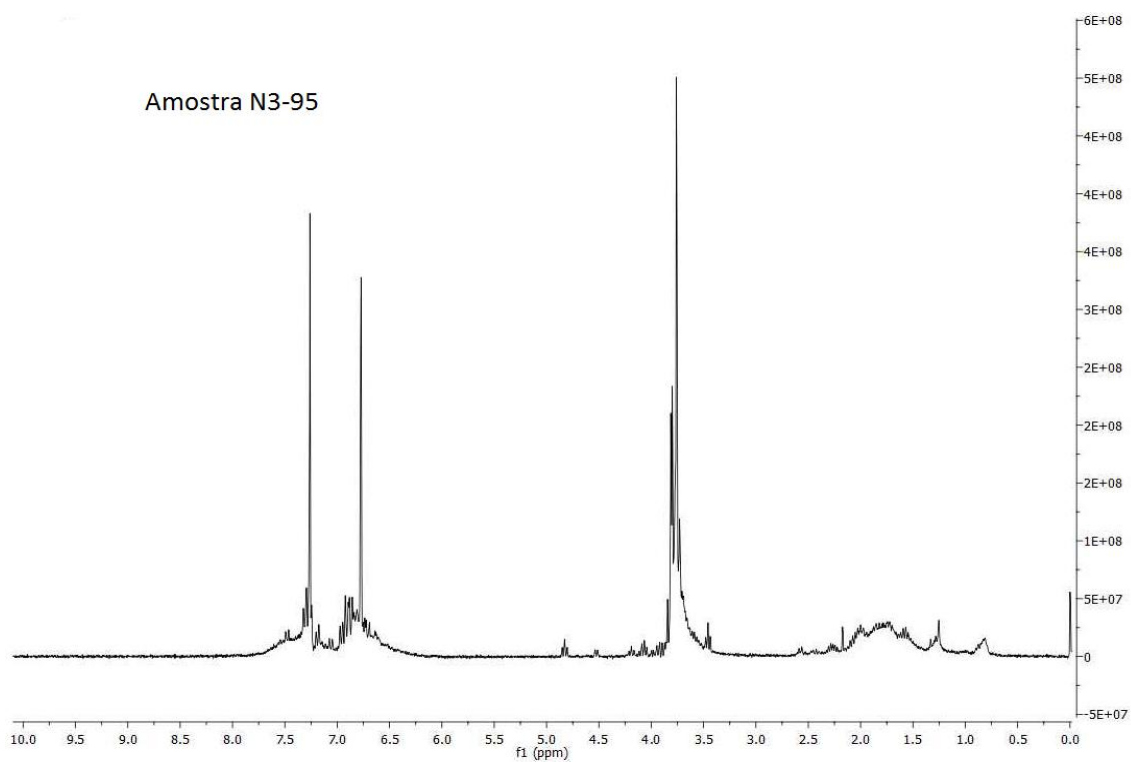


Figura C 16 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N3-95

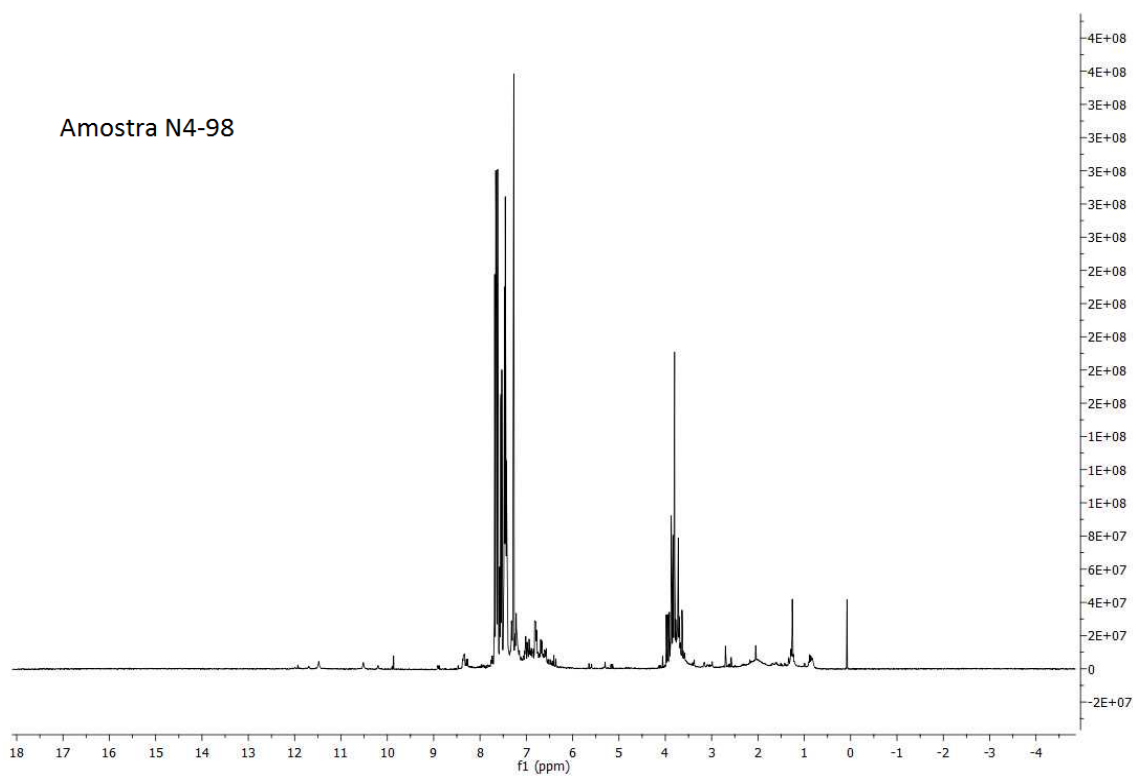


Figura C 17 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N4-98

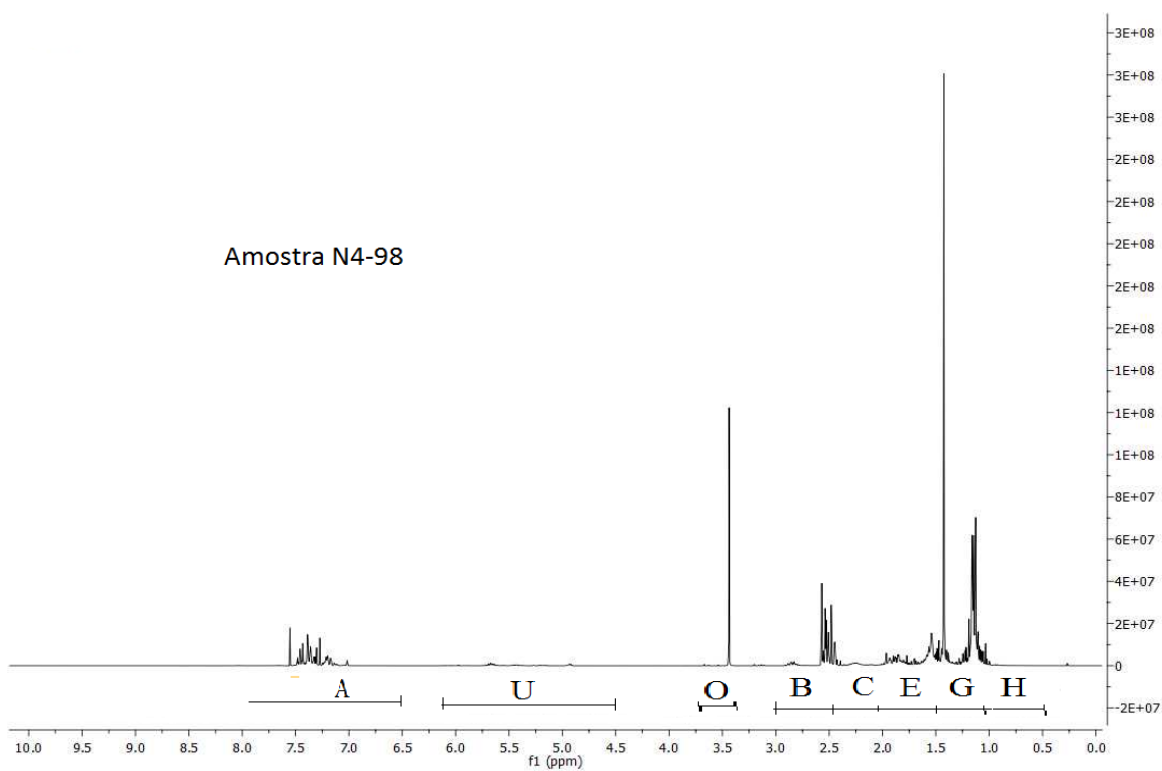


Figura C 18 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N4-98

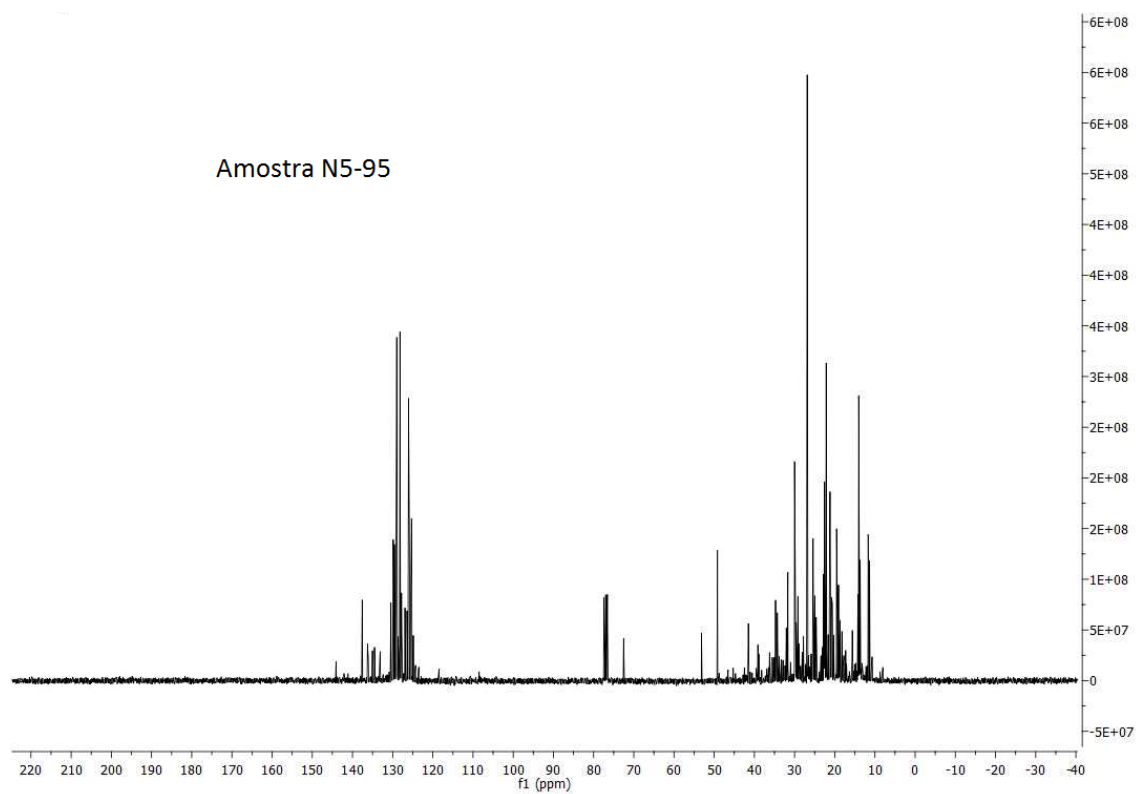


Figura C 19 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N5-95

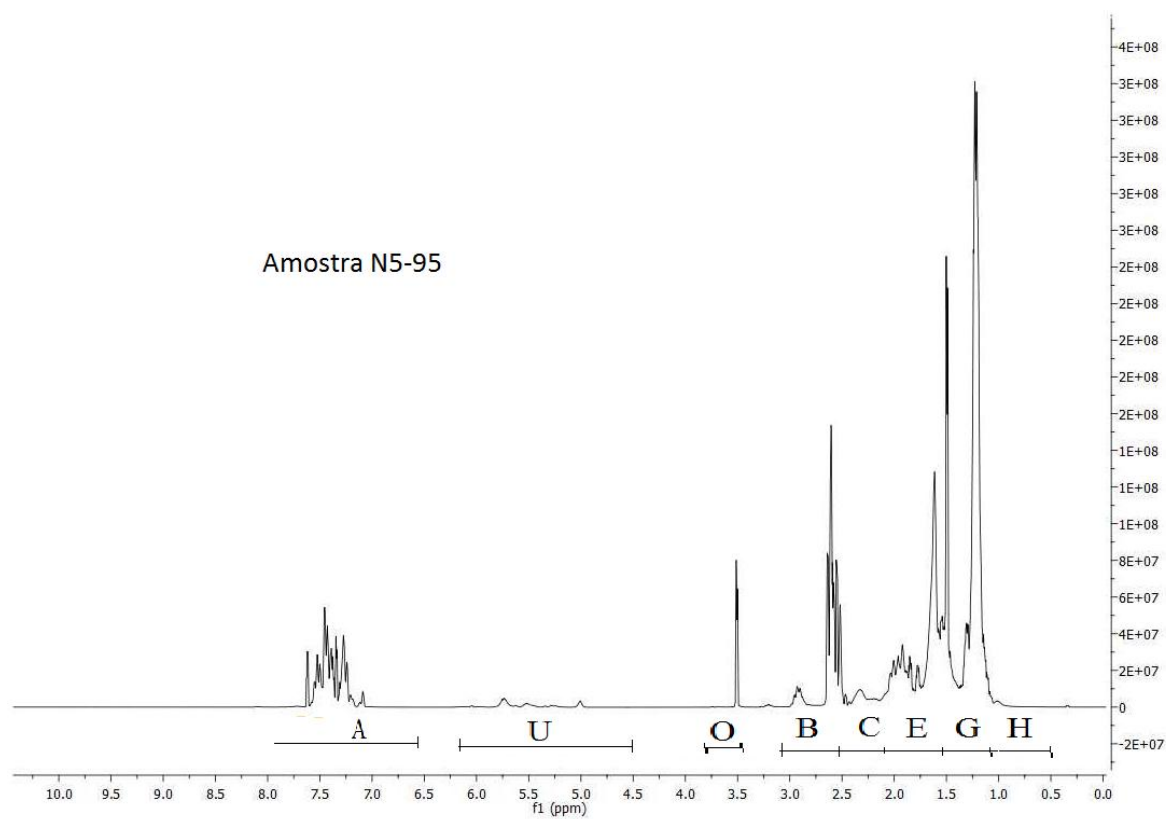


Figura C 20 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N5-95

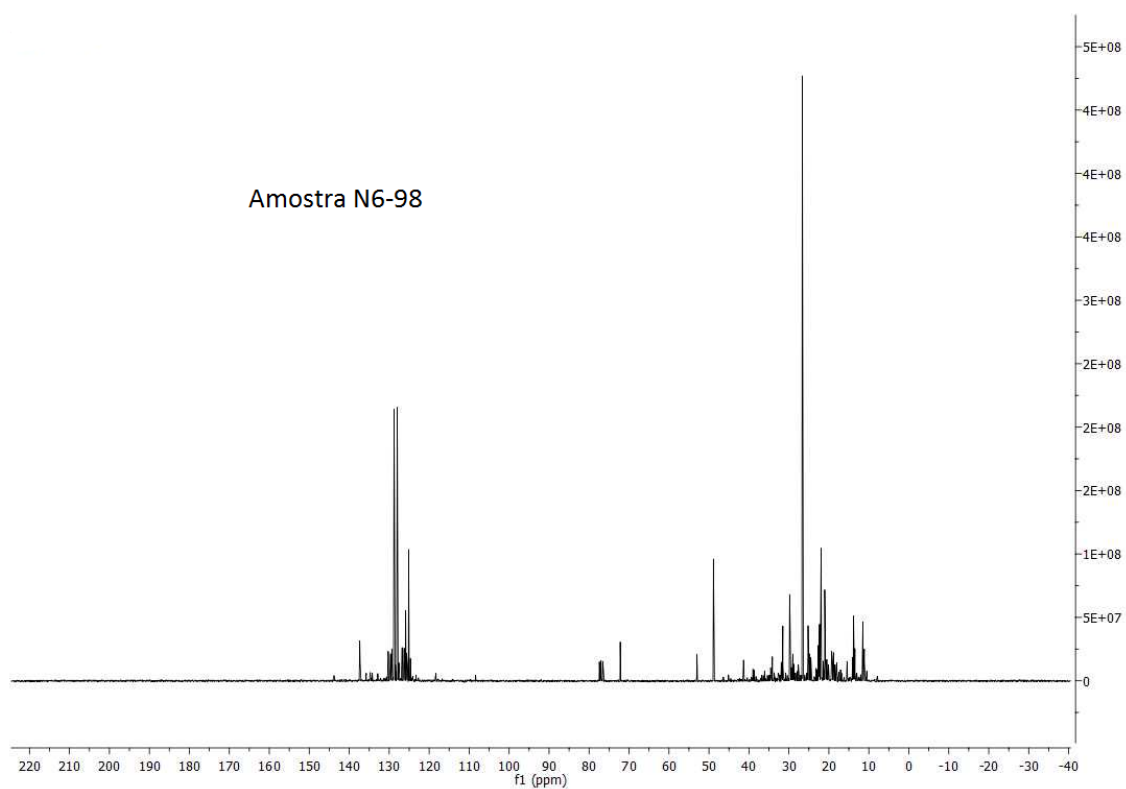


Figura C 21 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N6-98

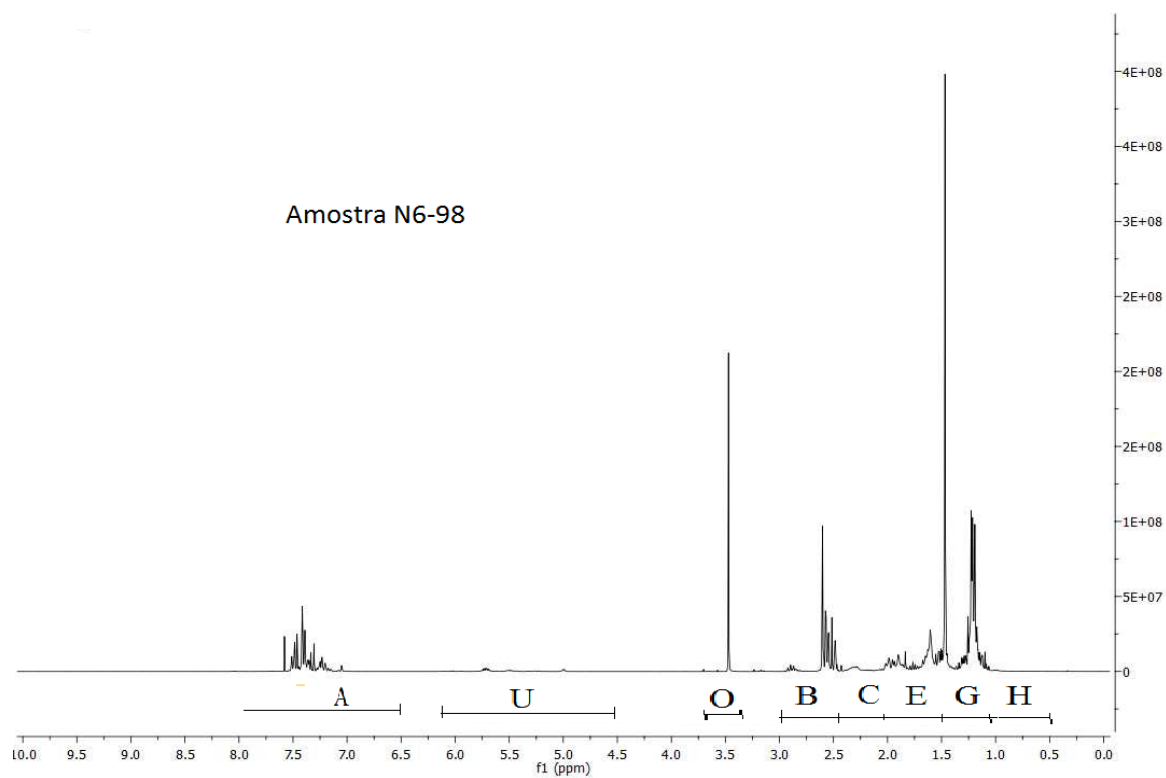


Figura C 22 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N6-98

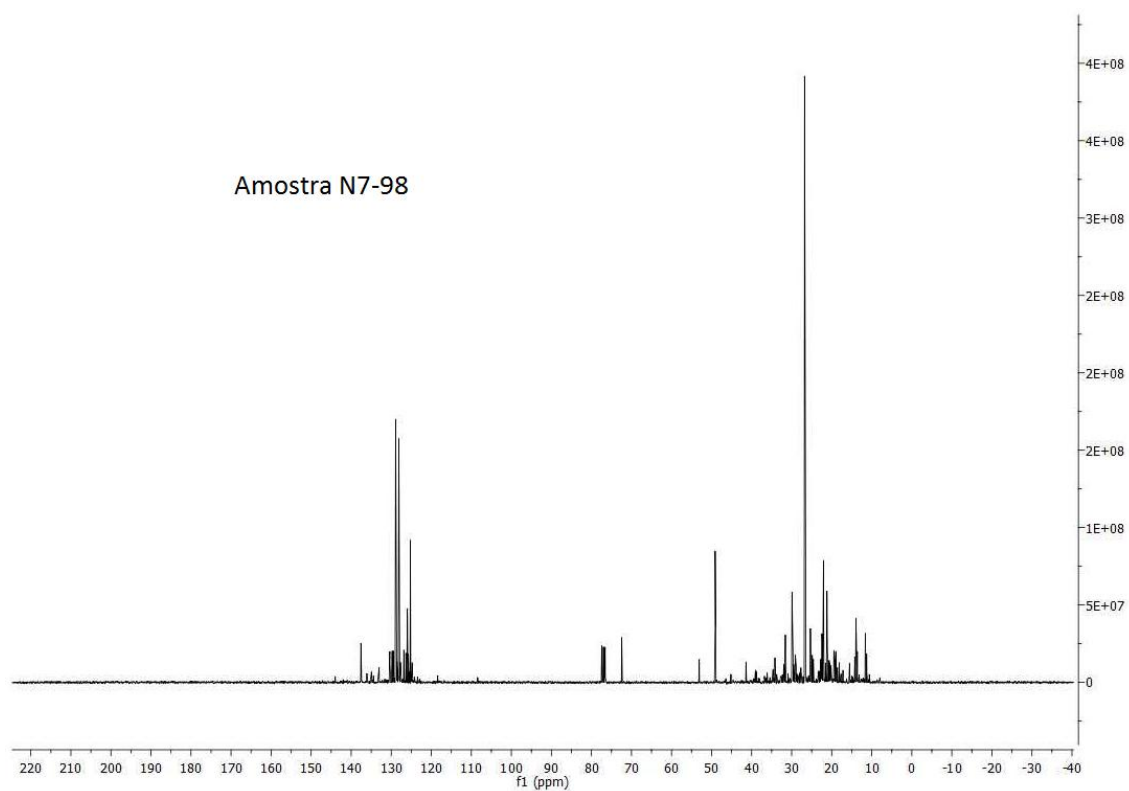


Figura C 23 Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra N7-98

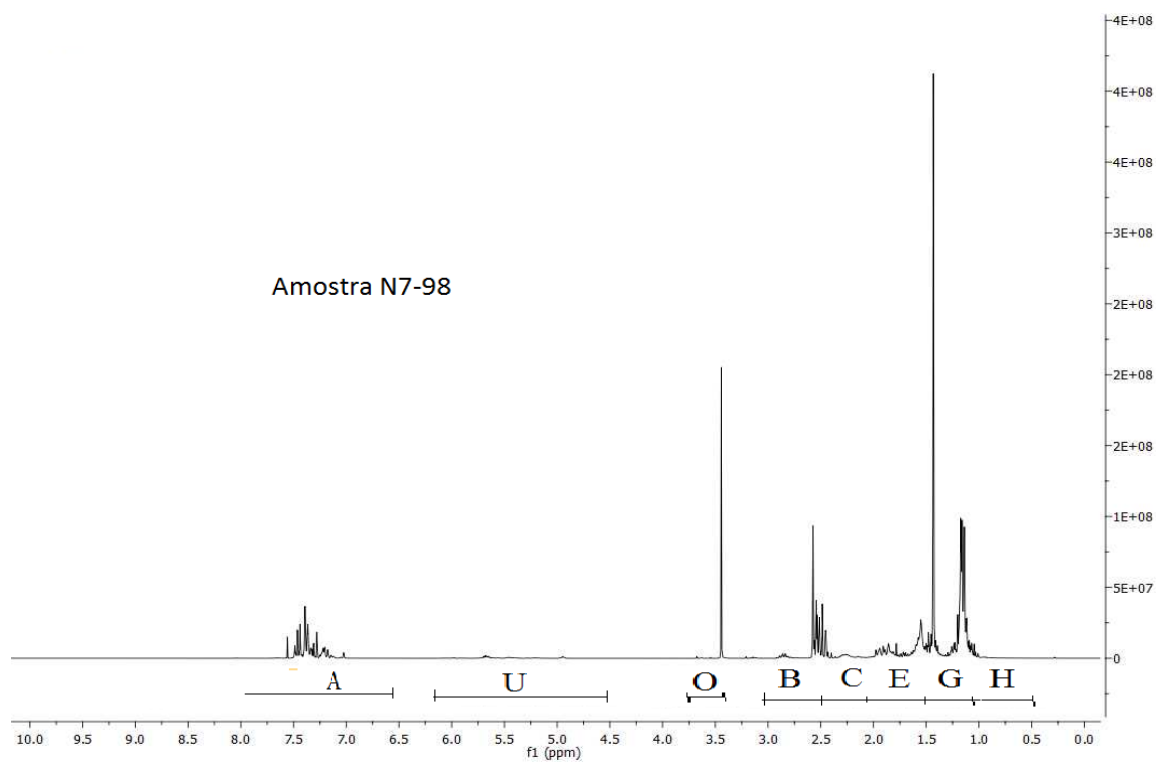


Figura C 24 Espectro de RMN de ^1H para a amostra N7-98

Anexo D

Tabela D 1 Atribuições de grupos funcionais em RMN de ^{13}C [79]

Ressonância magnética nuclear		
Carbono 13		
Inicial (ppm)	Final (ppm)	Grupos funcionais
11.0	12.5	CH ₃ gamma or further from aromatic ring. CH ₃ in ethyl substituted cyclohexane
12.5	15.0	CH ₃ gamma or further from aromatic ring. CH ₃ a shielded by two adjacent rings or groups
15.0	18.0	CH ₃ beta in ethyl
18.0	20.5	CH ₃ alpha shielded by one adjacent ring or group. Some CH ₃ alpha hydroaromatic and naphthenic CH ₂
20.5	22.5	CH ₃ not shielded by adjacent rings or groups. Some CH ₃ alpha hydroaromatic and naphthenic CH ₂
22.5	24.0	CH ₂ gamma and further adjacent to terminal CH ₃ . CH ₂ beta in unsubstituted tetralin structures. Some CH ₃ alpha hydroaromatic and naphthenic CH ₂
24.0	27.5	Some CH ₂ naphthenic. CH alpha not shielded. CH ₂ beta in propyl and indan groups. CH ₃ beta in isopropyl.
27.5	37.0	CH ₂ not adjacent to CH in alkyl groups. CH ₂ adjacent to alkyl CH in some CH ₂ alpha and CH ₂ adjacent to terminal CH ₃ in alkyl substituents with more than four carbons. CH ₂ in ring joining ethylene groups. Some CH ₂ naphthenic. Some ring joining methylene (32-43 ppm).
37.0	60.0	CH alkyl groups (except isoalkyl). Naphthenic CH. CH ₂ alkyl groups adjacent to CH. Some ring joining methylene (32-43 ppm).
108.0	118.0	Some olefinic (others spread through aromatic region).
118.0	129.5	Protonated aromatic. Some internal (quaternary) aromatic.
129.5	133.0	Most internal aromatic.
133.0	135.0	Methyl substituted aromatic.
135.0	138.0	Naphthenic substituted aromatic.
138.0	160.0	Alkyl (other than methyl) substituted aromatic. Heteroatom (N, O, S) aromatic.
165.0	175.0	Ester or Amide Carboxyl.
170.0	182.0	Acid Carboxyl

Tabela D 2 Atribuições de grupos funcionais em RMN de ^1H [80]

Ressonância magnética nuclear		
Protão		
Inicial (ppm)	Final (ppm)	Grupos funcionais
0,5	1,0	CH_3 gamma and further, some naphthenic CH and CH_2 . Separation at 1.0 ppm is generally not base resolved.
1,0	1,7	CH_2 beta and further. Some beta CH. Separation at 1.7 ppm is generally not base resolved
1,7	1,9	Most CH, CH_2 , beta hydro-aromatic. This shoulder is one of the best available ways to estimate hydro-aromaticity.
1,9	2,1	Alpha to olefin. Only if a clear peak appears, associated with peaks at 4.5-6.0 ppm
2,1	2,4	CH_3 alpha to aromatic carbons. Separation at 2.4 ppm is generally not base resolved
2,4	3,5	CH, CH_2 alpha to aromatic carbons
3,5	4,5	CH_2 bridge (diphenylmethane)
4,5	6,0	Olefinic-H
6,0	7,2	Single ring aromatic H
7,2	8,3	Diaromatic and most of tri- and tetra-aromatic.
8,3	8,9	Some tri- and tetra-aromatic rings
8,9	9,3	Some tetra-aromatic rings

Anexo E

Tabela E 1 Valores das áreas calculadas para o RMN

	B1-95	N1-98	N2-95	N3-95	B3-98	B4-95	N4-98	N5-95	N6-98	N7-98	B5-98	B6-95
A	0,093549	0,114194	0,104849	0,377613	0,11344	0,115326	0,118623	0,113455	0,126517	0,128928	0,119506	0,011298
U	0,019136	0,012773	0,010392	0,00243	0,009702	0,011367	0,011979	0,010576	0,011732	0,01048	0,0121	0,001146
O	0,028706	0,034001	0,029625	0,036016	0,137027	0,136212	0,125505	0,017028	0,045594	0,044991	0,042473	0,002561
B	0,12139	0,134725	0,144453	0,011466	0,036736	0,028775	0,040796	0,143757	0,133665	0,125442	0,135966	0,013512
C	0,039743	0,036442	0,02462	0,036733	0,022154	0,034837	0,034844	0,02889	0,027637	0,034767	0,026433	0,002627
E	0,184785	0,322189	0,345019	0,133899	0,336297	0,325634	0,332232	0,319846	0,350231	0,338046	0,345796	0,032778
G	0,504915	0,327348	0,336005	0,036999	0,334841	0,334959	0,318985	0,361621	0,299326	0,307572	0,311421	0,034974
H	0,005079	0,017287	0,006656	0,02791	0,009404	0,011092	0,015167	0,004672	0,006366	0,011153	0,00758	0,000984